



**Armando Alberto
Monteiro Pereira**

**Aplicação de cinzas de biomassa em solos
contaminados de áreas mineiras**



**Armando Alberto
Monteiro Pereira**

**Aplicação de cinzas de biomassa em solos
contaminados de áreas mineiras**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia do Ambiente, realizada sob a orientação científica da Doutora Ana Paula Duarte Gomes, Professora Auxiliar do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro

Este trabalho foi realizado no âmbito das atividades do projeto “No Waste – Management of biomass ash and organic waste in the recovery of degraded soils: A pilot project set in Portugal” LIFE14 ENV/PT/000369.

O júri

Presidente	Professora Doutora Maria Helena Gomes de Almeida Gonçalves Nadais Professora Auxiliar, Universidade de Aveiro
Vogais	Doutora Sónia Alexandra Morais Rodrigues Equiparada a Investigadora Auxiliar, Universidade de Aveiro (Arguente) Professora Doutora Ana Paula Duarte Gomes Professora Auxiliar, Universidade de Aveiro (Orientadora)

Agradecimentos

Queria deixar uma nota de agradecimento em especial à Professora Doutora Ana Paula Duarte Gomes, que demonstrou uma enorme paciência para me orientar a desenvolver este trabalho.

Ao futuro Doutor Nuno Cruz e à Sónia Lopes, por todo o apoio e amizade demonstrados, em todos os momentos bons e nos desafios que surgiram ao longo de toda a jornada.

Aos meus colegas e amigos de casa, fico à vossa espera.

À Joana, por me ouvir todos os dias.

Aos meus pais e irmão por me apoiarem sempre.

A todas as pessoas que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

Palavras-chave

Atividade mineira, solos degradados e contaminados, cinzas de biomassa florestal, lamas biológicas, grânulos, imobilização, nutrientes, elementos potencialmente tóxicos.

Resumo

Uma das principais fontes antropogénicas para a contaminação dos solos é a atividade mineira. No século passado devido à ausência de legislação e consciencialização ambiental, muitas das minas foram abandonadas sem quaisquer perspetivas de recuperação. Contudo, recentemente no seio da comunidade internacional começou a ser abordada a temática da recuperação ambiental destas áreas.

A indústria da pasta e do papel produz com grande intensidade resíduos como cinzas da combustão de biomassa florestal residual e lamas biológicas resultantes do tratamento de águas residuais, grande parte destes resíduos são posteriormente depositados em aterro.

Já foram realizados trabalhos científicos sobre a aplicação de cinzas e lamas na forma tal e qual em solos degradados e contaminados de áreas agrícolas e florestais, bem como na estabilização destes resíduos sob a forma de grânulos, produzindo assim materiais com qualidade comercial para a aplicação em solos e com intuito da valorização destes resíduos. No entanto, ainda não foram realizados estudos sobre a aplicação destes materiais estabilizados em solos com vista a melhoria das suas características.

Neste contexto, e devido à não abundante matéria científica neste âmbito, o objetivo do presente trabalho foi avaliar o resultado da aplicação destes materiais em solos degradados e contaminados da mina de São Domingos (Portugal).

Para o efeito, foram testadas várias dosagens e diferentes granulometrias de aplicação com o intuito de neutralizar a acidez, comparando os efeitos os de um corretivo alcalinizante, esperando promover o aumento de matéria orgânica e a disponibilidade de nutrientes e diminuir a disponibilidade de elementos potencialmente tóxicos.

Os trabalhos laboratoriais seguiram uma metodologia distinta assente em três partes, a primeira consistiu na caracterização exaustiva dos solos e dos materiais processados, seguidamente, a segunda parte realizaram-se ensaios de incubação, sendo numa fase inicial testado a incubação dos materiais em vasos e posteriormente mediante os resultados obtidos a incubação dos materiais em duas baterias de colunas, simulando um perfil de solo. Na última parte, realizaram-se três extrações simples ao solo após o tratamento, para a determinação do conteúdo de elementos disponível, reativo e pseudo-total.

A adição destes materiais promoveu a correção do pH de 4 para valores entre 6 e 8, sendo que os tratamentos com menos lamas biológicas mostraram-se menos eficazes, elevando o pH para valores próximos de 6, e com dosagens inferiores demoraram cerca de 30 dias a elevar o pH do solo, os materiais com uma granulometria inferior, como as pré-misturas e o grânulo desfeito promoveram um aumento do pH de forma idêntica ao corretivo alcalinizante.

Os materiais processados promoveram um aumento da disponibilidade de nutrientes como Ca, K, Mg e P, bem como um incremento de matéria orgânica dissolvida, estando este aumento dependente da dosagem e da granulometria dos materiais.

De forma indireta, com o aumento do pH, verificou-se o decréscimo da disponibilidade de elementos potencialmente tóxicos como Al, Cd, Co, Cr, Ni, Pb e Zn, com taxas de redução próximas de 100% na maioria dos estratos analisados nos ensaios de incubação em coluna. No entanto estes materiais também promoveram o aumento da condutividade elétrica do solo para valores próximos de 12 mS/cm e o aumento de cloretos com valores próximos de 5000 mg/L, apesar disto existe uma lixiviação ao longo do perfil e nos estratos superiores a condutividade elétrica e os cloretos no fim dos 30 dias da experiência encontram-se próximos de valores recomendados e legislados.

Os materiais processados provaram-se eficazes na melhoria da qualidade do solo, pelo que existem potenciais condições para a sua valorização e a desclassificação como resíduos.

Keywords

Mining industry, degraded and contaminated soils, biomass fly ashes, biological sludge, granules, immobilization, nutrients, potential toxic elements.

Abstract

Mining activity is one of the main anthropogenic sources of soil contamination. In the last century, due to the lack of legislation and environmental awareness many of the existing mines were simply abandoned and without recovery perspectives. However, in the recent years within the international community, the theme of the environmental recovery of these areas has beginning to be addressed.

In the pulp and paper industry, huge quantities of waste are produced annually, such as ashes from the combustion of residual forest biomass and biological sludge from wastewater treatment, and much of these are being deposited in landfills.

Work has already been carried out on the application of ash and sludge in degraded and contaminated soils of agricultural and forestry areas, as well in the stabilization of these residues in the form of granules, thus producing materials with commercial qualities for application in soils and with the purpose of valorization this waste. However, studies have not yet been carried out on the application of these stabilized materials in soils with a purpose to improving their qualities.

In this context, and due to the lack of scientific material in this field, the objective of this work was to assess the effect of these amendment materials in degraded and contaminated soils of the São Domingos mine (Portugal). Different dosages and granulometry were tested in order to neutralize the acidity, comparing with an liming agent, hoping to promote the increase of organic matter and the availability of nutrients and to reduce the availability of potentially toxic elements.

The laboratory work followed a distinct methodology based on three parts, the first consisted of the exhaustive characterization of the soils and the materials processed, then the second part were carried out incubation tests. At an early stage, the materials were incubated in pots and later according with the results obtained, the incubation of the materials were in two column tests, simulating a soil profile. In the last part, three simple soil extractions were performed after the treatment, to determine the available, reactive and pseudo-total element content.

The addition of these materials promoted the pH correction of 4 to values between 6 and 8, and the treatments with less biological sludge were less effective, raising the pH to values close to 6, at lower dosages took about 30 days to raise the pH of the soil. Materials with a lower particle size, such as the pre-mixes and the broken granule, promoted a pH increase in the same way as the alkalizing agent.

The processed materials promoted an increase in the availability of nutrients such as Ca, K, Mg and P, as well as an increase of dissolved organic matter, this increase being dependent on the dosage and granulometry of the materials.

Indirectly, with increasing pH, there was a decrease in the availability of potentially toxic elements such as Al, Cd, Co, Cr, Ni, Pb and Zn, with reduction rates close to 100% in most horizons analyzed in the column incubation tests. However, these materials also promoted the increase of the electrical conductivity of the soil to values close to 12 mS/cm and the increase the chlorides concentration values close to 5000 mg / L. Although due to the leaching process along the profile and in upper horizons, the conductivity and chlorides at the end of the 30 days of the experiment are close to recommended values and legislated.

The processed materials used in this work proved to be effective on the enhancement of soil qualities, and therefore they may further acquire the “end of waste” status and a consequent valorization.

Índice

1. Introdução	1
1.1. O recurso solo	3
1.2. A indústria extrativa em Portugal	4
1.3. A indústria da pasta e do papel	5
1.4. Valorização e aplicação dos resíduos da pasta e do papel em solos	6
1.5. Motivação do trabalho	7
1.6. Objetivo	8
1.7. Estrutura do texto	9
2. Atividade mineira.....	11
2.1. Impactes da atividade mineira	14
2.1.1. Impactes no solo	15
2.1.2. Impactes a água – qualidade e disponibilidade	17
2.1.2.1. Drenagens ácidas	18
2.2. Formas de prevenção e remediação	22
3.1.1. Prevenção de impactes	22
3.1.1.1. Geração de resíduos e AMD.....	22
3.1.1.2. Processos de erosão.....	23
3.1.1.3. Condicionamento de escombrelras e processos de beneficiação	24
3.1.2. Remediação.....	25
3.1.2.1. Águas mineiras	25
3.1.2.2. Solos degradados e contaminados	26
3.1.2.3. Imobilização de elementos potencialmente tóxicos	28
3. A oportunidade da utilização de resíduos da indústria da pasta e do papel	31
3.1. Cinzas da combustão de biomassa florestal	31
3.2. Lamas biológicas do tratamento de águas residuais	33
4. Legislação aplicável.....	35
5. Metodologia.....	37
5.1. Parte I	37
5.1.1. Definição das dosagens e determinação da carga de aplicação dos materiais processados.....	38
5.1.2. Caracterização do solo	39
5.1.2.1. Processamento e armazenamento do solo.....	40
5.1.2.2. pH	40

5.1.2.3.	Condutividade elétrica (CE).....	41
5.1.2.4.	Cloretos	41
5.1.2.5.	Capacidade de retenção de água do solo	42
5.1.2.6.	Óxidos de ferro e alumínio.....	43
5.1.2.7.	Análise de fertilidade	43
5.1.2.8.	Quantificação de pseudo-total de elementos.....	43
5.1.3.	Caracterização dos materiais de adição ao solo	44
5.1.3.1.	pH, condutividade elétrica e cloretos	44
5.1.3.2.	Total de elementos	44
5.1.3.3.	Poder neutralizante.....	45
5.2.	Parte II	45
5.2.1.	Ensaio de incubação em vasos	46
5.2.2.	Ensaio de incubação em coluna.....	48
5.2.2.1.	Série 1.....	48
5.2.2.2.	Série 2.....	51
5.2.3.	Extração da solução do solo	55
5.2.4.	pH, condutividade elétrica e cloretos	56
5.2.5.	Análise de elementos por ICP-MS.....	57
5.2.6.	Carbono orgânico dissolvido	57
5.3.	Parte III	58
6.	Resultados e discussão	61
6.1.	Caracterização do solo	61
6.2.	Caracterização do material de adição ao solo	68
6.3.	Ensaio de Incubação em vasos	70
6.3.1.	pH	70
6.3.2.	Condutividade elétrica	73
6.3.3.	Cloretos	75
6.4.	Ensaio de incubação em coluna – série 1	78
6.4.1.	pH	79
6.4.2.	Condutividade elétrica	82
6.4.3.	Cloretos	85
6.4.4.	Elementos na solução do solo.....	87
6.4.5.	Relações lineares entre os parâmetros analisados.....	91
6.5.	Ensaio de incubação em coluna – série 2	93

6.5.1.	pH	93
6.5.2.	Condutividade elétrica	97
6.5.3.	Cloretos	100
6.5.4.	Carbono orgânico dissolvido	104
6.5.5.	Elementos na solução do solo	107
6.5.6.	Relações lineares entre os parâmetros analisados	114
6.5.7.	Lixiviados	115
6.6.	Conteúdo pseudo-total, reativo e disponível no solo	118
6.7.	Discussão dos resultados	122
7.	Conclusão.....	127
	Referências consultadas	131
	Anexo A – Elementos na solução do solo, série 1.....	143
	Anexo B – Elementos na solução do solo, série 2.....	148
	Anexo C – Conteúdo pseudo-total, reativo e disponível no solo.....	153
	Anexo D – Conteúdo pseudo-total dos grânulos processados	160

1. Introdução

Uma das características da humanidade é a busca incansável por uma melhor qualidade de vida, entenda-se como conforto, tecnologia, espaço, alimentação, etc. (Evans, 1997). Segundo as Nações Unidas (2015), a população mundial está a crescer exponencialmente, e dados recentes indicam que a população aumentou mil milhões desde 2003 e dois mil milhões desde 1990.

O Homem ao longo da história sempre procurou obter energia, nos primórdios com o fogo, mas foi com a introdução da máquina a vapor (combustão de carvão), que se deu uma profunda mudança na economia de bens, perante uma economia mais tradicional como a agricultura (Evans, 1997; Parkin & Weaver, 2015). Esta mudança levou à exploração, produção e exportação de bens a escalas nunca antes vistas, ao mesmo tempo, levando ao desenvolvimento da economia dos países possuidores de tais recursos, hoje autênticas potências mundiais (Evans, 1997).

A atividade mineira, a par com a agricultura, é provavelmente das atividades mais antigas praticadas pelo homem, pois sem os metais e minerais, o Homem não poderia desenvolver as ferramentas necessárias para arar, fertilizar os solos, preparar comida, etc. Os metais e minerais, hoje em dia têm um papel fulcral na economia de bens e no ambiente (Evans, 1997; Petterson, Marker, McEvoy, Stephenson, & Falvey, 2005).

A humanidade tal como a conhecemos atualmente, evoluiu ao longo da história e atravessou várias eras, desde a era do bronze e do ferro, à revolução industrial e atualmente a era da informação, com o aparecimento dos computadores (Petterson et al., 2005) e da inteligência artificial.

Na era atual, com o aumento do conhecimento e desenvolvimento de novas tecnologias, o Homem passou a usar também mais elementos em quantidade e variedade. Petterson et al. (2005) faz uma analogia interessante, correlacionando este aumento com o aumento de elementos na tabela periódica, pois os cientistas apenas podem desenvolver novos produtos e tecnologias perante os recursos que tem disponíveis (Evans, 1997).

Contudo, o crescimento e o desenvolvimento, apesar de proporcionarem uma boa qualidade de vida, estão aliados ao aumento da população global, provocando alterações irreversíveis e consequências nefastas no meio ambiente. O saldo entre a geração de bens e o consumo de recursos, é negativo. As cidades têm novas escalas em termos de dimensão, utilizamos mais área, consumimos mais alimentos, mais água, geramos mais resíduos (Evans, 1997).

Perante esta situação, começou a ser introduzido no seio da comunidade internacional o conceito de sustentabilidade. Este conceito assenta em três pilares principais, e propõe um equilíbrio entre a economia, o ambiente e a saúde e bem-estar (Jawahir & Bradley, 2016). Desta forma, consegue responder às várias partes interessadas como as empresas, os governos, a população e o ambiente (Evans, 1997; Petterson et al., 2005).

Este conceito é generalizado e muito recentemente começou a ser adaptado à atividade mineira, pois a atividade mineira causa grandes impactes no ambiente, mas só recentemente passou a ser visto como um problema ambiental, pois existe uma distância entre o local de extração, transformação e consumidor final. Devido à legislação de proteção ambiental, cada vez mais restritiva nos países desenvolvidos, as empresas mineiras tendem a mudar as operações de extração para países onde as leis de proteção ambientais e laborais são mínimas ou não existentes (Lottermoser, 2010; Petterson et al., 2005). Este facto faz com que, ao mesmo tempo, o mercado dos metais e minerais preciosos, promova a criação de minas artesanais, onde utilizam técnicas primitivas para a extração e beneficiação (Marshall & Veiga, 2017; White, 2017).

Segundo Jawahir & Bradley (2016), a forma como extraímos recursos ainda assenta num clássico de linearidade, extraímos, transformamos e descartamos no meio ambiente. No entanto, este conceito clássico, falha no que respeita aos princípios do conceito de sustentabilidade. Recentemente de forma a mudar esta visão de linearidade introduziu-se o conceito de economia circular (Geissdoerfer, Savaget, Bocken, & Hultink, 2017; Lazarevic & Valve, 2017; Urbinati, Chiaroni, & Chiesa, 2017; Vasiljevic-Shikaleska, Gjozinska, & Stojanovikj, 2017), assente na política dos 3R's (Reduzir, Reutilizar e Reciclar), desviando de aterro o que até então é considerado um resíduo, mas na verdade é um recurso. Jawahir & Bradley (2016) vai ainda mais longe e aborda a implementação do aumento para 6R, adaptados à economia circular, introduzindo a recuperação, o *redesign*, e o *remanufacture*. Estes dois últimos assentam na forma como um produto é concebido utilizando os materiais reciclados e a sua produção com esses materiais sem as perdas na qualidade em relação ao material original e permitindo prolongar o tempo de vida útil dos materiais.

Uma vez que este conceito começou a ganhar notoriedade, começaram a surgir também novas formas de *mining*, como o *urban mining*, intrinsecamente ligado à tecnosesfera e o *landfill mining*, que consiste em recuperar o que foi depositado ao longo destes anos em aterros (Burlakovs et al., 2017; Di Maria, Micale, Sordi, Cirulli, & Marionni, 2013; Krook & Baas, 2013).

Estes conceitos baseiam-se no facto de na tecnosesfera existirem *stocks* de materiais em quantidades suficientes e que é viável a sua extração/recuperação financeiramente, pois existem alguns desafios técnicos que necessitam ser ultrapassados, devido à heterogeneidade de um aterro,

por exemplo, condicionantes ligadas às políticas locais, como as regras de produtos, o tipo de aterros, etc. (Wagner & Raymond, 2015).

De forma a suportar estas hipóteses foram realizados alguns estudos e por exemplo, estima-se que os *stocks* de cobre na tecnoesfera sejam metade do que existe nas jazidas a nível mundial e metade do que existe na tecnoesfera está em uso e o restante “depositado em aterros” (Kapur & Graedel, 2006).

Como o consumo de recursos *per capita* continua a aumentar e os recursos são finitos, dado que no mundo existem inúmeros aterros e vários recursos que são depositados em aterro diariamente, urge a necessidade de contornar este paradigma e mudar a atitude perante a gestão de resíduos. Se caminharmos para uma gestão mais eficiente de recursos, estaremos a desviar dos aterros a matéria prima (recursos), minerais e metais valiosos, e desta forma a abrandar a forma como se desenvolvem as minas de grande dimensão. Ao mesmo tempo, estaremos a preservar o ambiente e a promover a saúde e bem-estar da humanidade, sendo mais um passo para atingir a sustentabilidade (Wagner & Raymond, 2015).

1.1. O recurso solo

O solo na sua forma mais simples é constituído por partículas de minerais e vazios, que poderão ser ocupados por água, ar e matéria orgânica. Por sua vez, estas combinações podem formar aquilo que se dominam de horizontes, que são camadas mais ou menos definidos e a sua composição varia perante a sua composição física, química, biológica e mineralógica (Barham et al., 1997; Marcus, 1997).

Os solos no seu estado natural desenvolvem-se ao longo de largos períodos de tempo em função de determinadas influências como a mineralogia original, as condições climáticas, topografia, elementos biológicos e o tempo. A qualidade do solo para um determinado fim, como por exemplo agricultura, ou simplesmente uma área florestal, varia perante os fatores descritos acima, contudo a distribuição dos poros no solo e a presença de matéria orgânica têm influência direta nas características do solo, como na capacidade de retenção de água e na mobilidade da solução do solo (*pore water*) (Marcus, 1997).

Segundo a Proposta de Diretiva do Parlamento Europeu e do Conselho que estabelece um quadro para a proteção do solo e altera a Diretiva 2004/35/CE, os solos necessitam de ser preservados e protegidos pois desempenham funções ambientais, económicas, sociais e culturais, tais como (CE, 2006): Produção de biomassa, incluindo na agricultura e silvicultura; Armazenamento, filtragem e transformação de nutrientes, substâncias e água; Reserva de biodiversidade, como os habitats,

espécies e genes; Ambiente físico e cultural para o homem e as atividades humanas; Fonte de matérias-primas;

Na mesma proposta, foram identificadas as principais ameaças dos quais os solos europeus se encontram expostos, sejam (CE, 2012): Processos de erosão; Diminuição da matéria orgânica; Acidificação dos solos; Contaminação; Salinização; Perda de biodiversidade; Impermeabilização; Desabamento de terras e inundações.

1.2. A indústria extrativa em Portugal

Não é necessário olhar nos livros de história para perceber que Portugal teve um passado forte na indústria extrativa de elementos metálicos e rochas artesanais. Um estudo aprofundado realizado em Portugal, inventariou e catalogou 175 minas degradadas no país, resultantes da intensa atividade extrativa, predominante no século passado. Dessas 175 minas, 61 são de minérios radioativos e 114 são de sulfuretos polimetálicos (EDM, 2011; Santos Oliveira et al., 2002).

Segundo Santos Oliveira et al. (2002), as ocorrências minerais em Portugal, podem ser divididas pela zona Centro Ibérica, zona Ossa Morena e zona sul portuguesa. O mesmo autor, catalogou o tipo de minas presente em cada zona e os elementos potencialmente tóxicos presentes.

As minas relativas a Zona centro Ibérica, reúne as minas situadas a norte e centro do país, constituindo um passado relativamente recente, sendo minas predominantemente produtoras de volfrâmio (As, Cu, Mo, Pb, Zn, Cd, Ag, Sb e B), estanho (As, Be, Cu, Zn, Cd, e B), volfrâmio-estanho (As, Zn, Cd, Cu, Ag, P, Sb e B), ouro e prata (Pb, As, Zn, Cd, Ag, Sb), chumbo-zinco (Pb, Zn, Cd, As, Ag, Sb, Cu e Ba), ferro (Fe, P, V e Mn), carvão (As, Fe, Zn e V) e minérios radioativos (Santos Oliveira et al., 2002). As zonas Ossa Morena e Sul Portuguesa, são as minas situadas mais a sul do país, a primeira, compreende zonas especializadas metalogicamente e a segunda a Faixa Piritosa Ibérica (Alvarenga, Palma, De Varennes, & Cunha-Queda, 2012; EDM, 2011; Santos Oliveira et al., 2002) A ocorrência de destaque é para os minérios na forma de sulfuretos maciços polimetálicos, com especial importância para as minas de Aljustrel (ainda em atividade), Caveira (já encerrada e reabilitada) Lousal (já encerrada e reabilitada) e São Domingos que está em fase de arranque para reabilitação (EDM, 2011). Na faixa Piritosa Ibérica, os minérios de referência são os sulfuretos, e os elementos potencialmente tóxicos encontrados, são o Cu, Pb, Zn, Fe, As, Sb, Co, Mn e P (Santos Oliveira et al., 2002).

Atualmente a empresa responsável pela caracterização e recuperação ambiental das áreas mineiras degradadas do país, é a Empresa de Desenvolvimento Mineiro (EDM, S.A.), que presta serviços públicos em regime de exclusividade. A sua atividade tem como objetivo a valorização ambiental,

cultural e económica, garantindo a defesa do interesse público e a preservação do património ambiental das áreas mineiras degradadas em Portugal. A concessão foi realizada a 5 de setembro de 2001, pelo Estado Português, com base no Decreto-Lei nº198-A/2001, de 6 de julho e Decreto-Lei nº60/2005, de 9 de março. A segunda renovação, atual, em vigor por 7 anos, foi renovada em Conselho de Ministros nº81/2015, de 10 de setembro (EDM, 2017).

As atividades para o encerramento técnico destes locais abandonados e a sua recuperação ambiental assenta em técnicas clássicas, essencialmente de contenção de resíduos e escomboreiras, sendo por norma técnicas dispendiosas financeiramente e podem levar anos a serem implementadas corretamente, e centram-se essencialmente no próprio local da mina, não considerando os locais envolventes.

Urge a necessidade de recuperar estes solos, não só os solos da própria mina, mas também os solos subsequentes através de técnicas que sejam de rápida e fácil implementação, e seja uma alternativa financeiramente às técnicas clássicas.

1.3. A indústria da pasta e do papel

A indústria da pasta e do papel é um sector importante em Portugal e no mundo, tanto pelo impacto positivo na economia nacional, mas também pelas oportunidades que poderão advir desta indústria. Estima-se que a nível europeu sejam gerados anualmente 11 milhões de toneladas de resíduos provenientes da indústria da pasta e do papel (Karna, Luxton, Bronstein, Hoponick Redmon, & Scheckel, 2017).

Os resíduos produzidos tem vários destinos, mas em última instância são depositados em aterros, no entanto, com o passar dos anos, e com a imposição de novas e melhores práticas ambientais, tem ocorrido uma diminuição desta prática e a utilização destes resíduos (se desclassificados) para outras indústrias e outros fins (Karna et al., 2017).

Uma prática que começa a ser comum é a instalação de unidades de combustão de biomassa, e de facto em Portugal, existem algumas instalações, que são atrativas financeiramente devido à proximidade das indústrias da pasta e do papel, utilizando assim os resíduos da manipulação da madeira, bem como resíduos de biomassa florestal para a produção de energia (Nunes, Matias, & Catalão, 2017).

Os fluxos de resíduos mais importantes provenientes destas instalações e que são potencialmente interessantes para a aplicação nos solos como agentes de remediação, são de facto as cinzas volantes, provenientes do tratamento dos gases das caldeiras da combustão de biomassa florestal residual e as lamas biológicas, provenientes do tratamento das águas residuais.

1.4. Valorização e aplicação dos resíduos da pasta e do papel em solos

Desde há uns anos que são realizados estudos acerca da valorização dos resíduos provenientes da indústria da pasta e do papel, centrando-se mais nas cinzas volantes e de fundo e a sua aplicação nos mais variados solos com o intuito de melhorar a qualidade de solo florestais e agrícolas (Cruz et al., 2017; Kalra, Harit, & Sharma, 2000; S. B. Lee et al., 2008; Mittra, Karmakar, Swain, & Ghosh, 2005; Pandey & Singh, 2010).

A aplicação de cinzas de biomassa nestes solos pode promover uma melhoria na textura, no arejamento e na capacidade de retenção de água. Por outro lado, as cinzas de biomassa são fonte de nutrientes e elementos para o crescimento e desenvolvimento de plantas, reduzem a lixiviação ácida de elementos potencialmente tóxicos, através da redução da mobilidade e disponibilidade destes elementos, têm um efeito direto da neutralização do pH, ou seja, efeito de calagem, também promovem a atividade microbiológica (Belviso, 2017; Vassilev, Baxter, Andersen, & Vassileva, 2013).

A maior parte destes estudos centra-se na aplicação dos materiais (neste caso de cinzas) em solos, mas por estabilizar, em várias cargas de aplicação e por vezes com várias razões de mistura com outros materiais, como o caso das lamas biológicas. Os ensaios realizados pelos autores acima citados, centram os seus trabalhos com a aplicação destes materiais em vasos, deixando alguns aspetos não completamente clarificados, nomeadamente qual é a melhor dosagem destes materiais e consequentemente as cargas de aplicação em solos, quais são as melhores razões de mistura de materiais, sejam cinzas da combustão de biomassa florestal residual e lamas biológicas do tratamento de águas residuais.

No Departamento de Ambiente e Ordenamento, da Universidade de Aveiro, foram realizados vários estudos utilizando estes materiais, nomeadamente a aplicação de cinzas da combustão de biomassa florestal residual (sem estabilização) em solos (Oliveira, 2012; Ribeiro, 2013; Silva, 2016) e recentemente estudos acerca da estabilização das cinzas volantes (processo de granulação) com várias razões de mistura com lamas biológicas (Pereira, 2014).

Este processo de estabilização tem várias vantagens na aplicação destes materiais no solo, tais como a difusão lenta e retardamento da dissolução dos nutrientes, a difusão lenta também implica um choque inicial menor relativamente ao pH do solo, sendo que um dos principais objetivos da granulação é melhorar as condições de transporte, aplicabilidade e o manuseamento dos materiais processados (Hytönen, 2003; Väättäinen, Sirparanta, Räisänen, & Tahvanainen, 2011; Vesterinen, 2003)

Apesar de já existirem estudos no sentido de produção destes materiais com base nos resíduos da pasta e do papel, não existe na bibliografia estudos acerca da aplicação destes materiais processados/estabilizados em solos.

1.5. Motivação do trabalho

Em Portugal a indústria da pasta e do papel tem um papel fundamental na economia, mas é uma indústria que tem largos impactes ambientais, contribuindo para a emissão atmosférica de gases com efeito de estufa, consumo e poluição da água e elevados consumos energéticos. Também gera elevadas quantidades de resíduos, dos quais se destacam as lamas biológicas resultantes do tratamento de águas residuais e cinzas resultantes da combustão de biomassa residual florestal (para gerar energia nas unidades industriais), que por sua vez sendo resíduos, são depositados em aterro, indo contra às visões estratégicas europeias da economia circular e das metas 2020 para a redução/desvio de resíduos de aterro.

Noutro contexto, Portugal é considerado um país relativamente interessante, no que diz respeito à quantidade e diversidade de recursos minerais, mantendo o setor da indústria extrativa ativo.

A atividade mineira é uma das principais fontes antropogénicas para a degradação e contaminação dos solos, através das escombreyas e resíduos produzidos. Aliado a este facto, a falta de legislação ambiental, levou à proliferação de minas em Portugal durante o século passado. À medida que essas minas cessaram a sua atividade, simplesmente foram abandonadas, sem qualquer encerramento técnico ou de atividade de recuperação dos solos e do meio envolvente. Os solos dessas áreas caracterizam-se por serem extremamente ácidos, conterem concentrações elevadas de elementos potencialmente tóxicos, baixas concentrações de nutrientes e um baixo teor de matéria orgânica.

Os dois setores económicos, a indústria da pasta e do papel e a atividade mineira, podem estabelecer uma relação simbiótica ao nível da proteção ambiental, através da oportunidade de utilizar/valorizar resíduos desta indústria, como cinzas da combustão de biomassa florestal residual e lamas biológicas do tratamento de águas residuais, processando estes resíduos para promover a sua utilização no melhoramento da qualidade dos solos de áreas mineiras.

Afirmando-se assim como uma alternativa às técnicas convencionais de remediação/recuperação de solos e reduzindo a necessidade de depositar anualmente, toneladas de cinzas e lamas em aterro.

Nos estudos realizados existem algumas questões que ficaram por responder, como a aplicação dos materiais estabilizados (granulação) em solos, a aplicação destes materiais bem como os

materiais por estabilizar em solos muito degradados e contaminados como é o caso dos solos de áreas mineiras, as dosagens a aplicar de forma a não agravar a contaminação dos solos e aplicação destes materiais num perfil de solo, pois muitos dos ensaios realizados são executados em vasos, sendo um ensaio deste tipo considerado fechado e pouco dinâmico, simulando por vezes perfis de solo relativamente pequenos, então é necessário compreender o papel destes materiais em estratos de solo mais profundo, ao nível da rizosfera.

1.6. Objetivo

O objetivo geral desta dissertação é estudar a potencial **valorização de cinzas** provenientes da combustão de biomassa florestal em combinação com **lamas biológicas** aplicando em **solos degradados e contaminados** de antigas áreas mineiras abandonadas.

Este objetivo geral pode ser decomposto em diferentes objetivos específicos, estabelecendo-se várias metas a serem estudadas e alcançadas com a aplicação destes materiais, com vista a melhoria da qualidade do solo, tais como:



Forma de aplicação das cinzas e lamas estabilizadas no solo: estudar as dosagens de aplicação destes materiais e aplicação destes materiais com granulometrias diferentes no solo, realizando ensaios de incubação em vaso (preliminar) e posteriormente ensaios de incubação em coluna (perfil de solo).

Neutralização da acidez do solo: estudar se os materiais processados, com várias dosagens de aplicação e razões de lamas biológicas incorporadas, têm um poder neutralizante suficiente para elevar o pH do solo para valores neutros, considerando que os solos mineiros são extremamente ácidos. Comparação do desempenho destes materiais com um corretivo alcalinizante comercial.

Aumento da fração disponível de nutrientes no solo: avaliar se estes materiais estando estabilizados sob a forma de grânulos conseguem aumentar a fração disponível de nutrientes no solo.

Incremento de matéria orgânica: avaliar se a incorporação de lamas biológicas promove a adição de matéria orgânica ao solo, aumentando ainda a capacidade de retenção de água do solo.

Redução da disponibilidade de elementos potencialmente tóxicos: estudar se o processo de neutralização da acidez do solo, permite reduzir a disponibilidade de elementos potencialmente tóxicos, cuja disponibilidade é reduzida a um pH neutro (6 a 8).

1.7. Estrutura do texto

O presente trabalho está dividido em sete capítulos.

- O presente capítulo é uma breve exposição e contextualização da indústria extrativa no mundo e em Portugal, dos principais resíduos produzidos na indústria da pasta e do papel e a sua utilização para a melhoria das qualidades do solo, a motivação e os objetivos do presente estudo.
- O segundo capítulo aborda a atividade mineira bem como os principais impactes no ambiente, bem como as principais técnicas de remediação.
- O terceiro capítulo aborda a utilização de lamas biológicas e cinzas, como uma oportunidade de recuperação de solos.
- A legislação consultada e utilizada é abordada no quarto capítulo.
- No quinto capítulo é apresentada a metodologia seguida na realização do trabalho experimental.
- No sexto capítulo são apresentados os resultados experimentais e a discussão destes.
- No sétimo e último, é apresentada a conclusão.

(Esta página foi deixada intencionalmente em branco)

2. Atividade mineira

Não existe uma forma simples e genérica de descrever as técnicas de extração e processamento de minerais, pois são muito específicas, dependendo das características de um determinado local, como a mineralogia, morfologia do terreno e outros fatores. No entanto, há práticas comuns às várias operações da atividade mineira, podendo ser desdobradas em cinco fases sequenciais (Ripley, Redmann, & Crowder, 1996):

i) Exploração/Pesquisa, envolve técnicas geoquímicas e geofísicas para compilar dados geológicos do local de interesse, onde é possível ter uma percepção do tamanho da jazida mineral e dos elementos com interesse económico que a compõe, mediante a aplicação dos dados para modelar a três dimensões em programas informáticos dedicados, bem como modelos em duas dimensões com recurso a programas informação geográfica (GIS) (Parsa, Maghsoudi, Yousefi, & Sadeghi, 2016; Zuo, Carranza, & Wang, 2016). A exploração geofísica pode também ocorrer no terreno ou aérea, usando métodos sísmicos, elétricos, eletromagnéticas, bem como métodos de radiação radioativos (Lu, Liu, Wang, Wu, & Hu, 2017; Ripley et al., 1996). Algumas técnicas mais convencionais como a escavação do local, limpeza do local, perfuração para recolha de amostras de solo, etc. também são utilizadas a par com os métodos citados acima (Environmental Law Alliance Worldwide, 2010; R. K. Jain, Cui, & Domen, 2016) .

ii) Desenvolvimento, esta fase consiste em quatro atividades principais: avaliar o depósito mineral e o qual melhor método para o extrair; criar um projeto da mina e as estruturas de controlo ambientais; avaliação do impacto ambiental e audiências públicas, e por fim a construção das infraestruturas e serviços inerentes ao funcionamento da operação (Due Kadenic, 2015; R. K. Jain et al., 2016). A nível mundial, principalmente os países desenvolvidos, requerem estudos de avaliação de impacto ambiental (AIA), antes da aprovação de um novo projeto que cause efeitos severos no meio ambiente. Os estudos da AIA, são importantes para definir os riscos associados a determinados projetos, identificando possíveis alternativas de forma a mitigar esses riscos, para que as partes interessadas possam tomar decisões acertadas, mediante a informação fornecida pela AIA (Environmental Law Alliance Worldwide, 2010).

iii) Extração, segundo Ripley et al. (1996), as jazidas podem ser divididas em três tipos, dos quais estão ligados ao tipo de extração. Os depósitos em *filão ou intrusões*, tipicamente associados aos depósitos minerais não metálicos. Os depósitos em *camadas*, associados aos depósitos de carvão, ferro e sulfuretos polimetálicos e por fim os depósitos de material *inconsolidado*, como areais,

sapais ou pantanais (zonas alagadas). Este último, pode ter uma variabilidade grande em termos de área, geralmente é possível encontrar depósitos de ouro e areia/cascalho para uso industrial.

De forma geral a lavra (mineração) pode ser de dois tipos, lavra a céu aberto e a lavra subterrânea. O primeiro tipo de lavra é geralmente aplica-se quando as jazidas estão localizadas a grandes profundidades, sendo necessário remover camadas de material acima da jazida. Esta envolve a remoção da vegetação, de grandes quantidades de solo e por vezes desviar cursos de água naturais (Environmental Law Alliance Worldwide, 2010).

Este tipo de lavra é o mais destrutivo, pois ocupam grandes áreas, e a lavra pode ocorrer ao longo de décadas. Por vezes, estas minas são escavadas abaixo do nível de água, sendo até necessário bombear a água e depois de a mina ser desativada, poderão formar-se lagos artificiais (Wen Marc Eric An-Ping; Landry, 2007) (Figura 1).



Figura 1 – Copper Island, localizada a norte de Vancouver, Canadá. A mina contém uma área aproximada de 175 ha. À esquerda, vista aérea, 1995. (Wen Marc Eric An-Ping; Landry, 2007) Direita, vista por satélite, 2014, imagens Google Earth®.

Por sua vez na lavra subterrânea e comparativamente às minas a céu aberto, a quantidade de material a remover é consideravelmente menor. O acesso aos depósitos minerais, é feito através da escavação de túneis e poços. Estas dependendo do tipo de rocha e a sua estrutura podem ser de dois tipos: *open stoping* e *filled stoping*. A primeira, é utilizada quando a rocha mãe é dura o suficiente para o material ser removido através de explosões controladas e furos, ficando os túneis abertos. Por sua vez no tipo *filled stoping*, voltam a encher os túneis com os materiais rejeitados provenientes do processo de beneficiação, de forma a facilitar o avanço de novos túneis, ou quando a rocha mãe escavada não tem rigidez o suficiente e há risco de colapso (Ripley et al., 1996).

Existem ainda outros tipos de exploração, não sendo tão invasiva quanto as citadas anteriormente, uma delas é a *placer mining*. Esta é mais utilizada ao pé de cursos naturais de água ou praias, onde há acumulação de sedimentos (geralmente associadas à exploração de ouro (Litvintsev, 2013)),

ocorre nas margens dos cursos de água, pequenas lagoas (pouco profundas) ou mesmo zonas costeiras, em que o solo é escavado e posteriormente processado através da lavagem com água (disponível no local) (Chalov, 2014; Environmental Law Alliance Worldwide, 2010; Ripley et al., 1996; Simon Peter et al., 2017).

Devido ao melhoramento das técnicas extrativas/beneficiação, começam a existir estudos acerca do reprocessamento dos rejeitados de antigas minas. A título de exemplo, nas minas de carvão, a pirite é tratada como um resíduo, pelo que é possível processar os rejeitados das escombreyras para obter outros minérios com interesse comercial (Environmental Law Alliance Worldwide, 2010; Oliveira, Machado, Duarte, & Peterson, 2016).

iv) Beneficiação é o processo de refinar o material extraído. Nas primeiras minas a serem exploradas, os minérios além de estarem mais acessíveis, estavam também mais concentrados. Atualmente, como a maior parte dessas minas já foi explorada, é necessário ir mais fundo para processar mais material de forma a conseguir retirar concentrações aceitáveis do minério desejado. (Ripley et al., 1996)

O processo de beneficiação inclui o uso de técnicas químicas e físicas, e podem ser divididas em três tipos (Environmental Law Alliance Worldwide, 2010; Kumar & Vengatasalam, 2015; Ripley et al., 1996):

- 1) Processamento – Separação gravítica (através da densidade, mesas vibratórias, etc.), separação electrostática, separação magnética e flotação.
- 2) Hidrometalurgia – Lixiviação, eletrólise e precipitação;
- 3) Pirometalurgia – Calcinação, fundição e refinação.

A aplicação de qualquer um destes processos está dependente de uma prévia redução do minério extraído a partículas finas, de forma a aumentar a eficiência da beneficiação, sendo posteriormente o minério gradado, moído ou esmagado (Kumar & Vengatasalam, 2015; Lottermoser, 2010; Ripley et al., 1996).

v) Encerramento. Quando o jazigo mineral acaba, ou quando não é viável continuar com a extração, a mina é encerrada. Contudo, historicamente quando isto acontecia as minas eram simplesmente deixadas ao abandono com todas as estruturas intactas. Existem minas que permaneceram ou permanecem abandonadas ao longo de décadas, e apenas recentemente, foram ou são alvo de intervenções de recuperação/remediação.

As minas durante a sua vida útil, causam enormes impactes no ambiente circundante, e mesmo depois de encerradas continuam a poluir as áreas circundantes (Antunes, Gomes, Neiva, Carvalho,

& Santos, 2016; Beane, Comber, Rieuwerts, & Long, 2016; Bétournay, 2009; Mhlongo & Amponsah-Dacosta, 2016; Shen et al., 2017). Assim, compreende-se a necessidade de realizar um estudo de impacto ambiental, pois nesse plano, é onde virão detalhadas quais as medidas a adotar para proceder a um adequado encerramento da mina (Environmental Law Alliance Worldwide, 2010). A ideia fundamental passa sempre por recuperar o local de forma a voltar ao seu estado original, pré mineração, devolver as funções aos solos, proteger os aquíferos e lençóis freáticos, bem como a promoção da biodiversidade (Lottermoser, 2010).

Contudo, nem sempre é possível recuperar as minas ao seu estado original, o sucesso depende da mina e do estado. As minas a céu aberto, podem ser convertidas para fins de lazer (campos de futebol e parques, etc.), lagos artificiais para o desenvolvimento de aquacultura ou até mesmo locais para depositar resíduos de outras minas ou para aterros. No caso nas minas subterrâneas, podem ser utilizadas para laboratórios, armazenamento, produção alimentar, etc. (Miller, 2008; Pearman, 2009).

O encerramento de uma mina não deve ser imediato, e existe a necessidade de uma correta avaliação da mina e da evolução ao longo do tempo, monitorizando constantemente (Environmental Law Alliance Worldwide, 2010), pois é necessário que o “sistema mina”, entre novamente em equilíbrio com o meio ambiente (Lottermoser, 2010).

2.1. Impactes da atividade mineira

A atividade mineira, entenda-se atividade mineira como o período de vida útil de uma mina, desde a fase de exploração até ao encerramento, causa impactes no meio ambiente, económicos e sociais. Os impactes da atividade mineira passam por cinco áreas de abrangência (Environmental Law Alliance Worldwide, 2010; Evans, 1997; R. K. Jain et al., 2016; Lottermoser, 2010).

1. **Solos**, com a destruição da paisagem natural e da morfologia dos terrenos, existe o possível colapso de minas em profundidade, o uso abusivo de área útil para a mina, erosão acelerada, etc., bem como impactes na qualidade e estrutura natural do solo, a erosão e transporte (vento e escorrências) dos resíduos produzidos pela atividade mineira, podem levar à contaminação dos solos agrícolas ou florestais circundantes;
2. **Distúrbios ecológicos**, com a destruição dos habitats naturais e perda de biodiversidade;
3. **Poluição atmosférica**, com a emissão de partículas (cinzas e pó) e gases com efeito de estufa, contendo também elementos potencialmente tóxicos (PTE's);

4. **Impactes na qualidade e quantidade de água**, contaminação dos lençóis freáticos e águas superficiais (cursos naturais de água, albufeiras, águas costeiras, etc.), desenvolvimento de escorrências ácidas, conhecidos como *Acid Mine Drainage* (AMD) ou *Acid Rock Drainage* (ARD);
5. **Impactes sociais e económicos**, saúde e bem-estar, segurança e ruído, movimento de populações, alterações nas características da população, incremento do comércio local, acesso a terrenos, água e serviços básicos, etc.

Na realidade, é difícil separar todas as áreas, pois estão todas ligadas de alguma forma, seja por ter impactes idênticos no recetor final, ou a origem do impacto está fortemente ligada à forma como é realizada a exploração.

Para este trabalho os impactes que interessam abordar centram-se nos impactes no solo e águas, pois estão intrinsecamente ligados.

2.1.1. Impactes no solo

Os principais **impactes ao nível do solo** centram-se na perda, em termos de área de solo arável (qualidade do solo) e a contaminação com elementos potencialmente tóxicos através da própria atividade inerente à mina bem como as possíveis drenagens ácidas que possam formar-se, como já estudado por vários autores (Alvarenga et al., 2012; Asensio, Covelo, & Kandeler, 2013; Derakhshan Nejad, Jung, & Kim, 2017; Evanko, Ph, & Dzombak, 1997; Karna et al., 2017; Luís et al., 2009; Navarro et al., 2008; Smith, 1995; Wuana & Okieimen, 2011)

Segundo Jain et al. (2016), uma das grandes preocupações da atividade mineira é de facto a contaminação do solo, por elementos potencialmente tóxicos, não só no próprio local da mina, mas nos locais envolventes.

A **erosão dos solos** na mina é um problema potenciado pela falta de vegetação, a topografia dos terrenos e o clima regional, principalmente em zonas áridas seguidos de curtos e intensos períodos de precipitação (Navarro et al., 2008), levando ao transporte através do vento, água das minas e eventualmente drenagens ácidas (R. K. Jain et al., 2016), de contaminantes (elementos potencialmente tóxicos) para os terrenos agrícolas mais próximos, afetando tanto a qualidade do solo agrícola, florestal, bem como a biodiversidade desses locais (Alloway, 1995; Jung, 2001; Marcus, 1997; Navarro et al., 2008).

A **reclamação/encerramento** das minas pós atividade, antigamente não era um fator de preocupação, mas recentemente, alguns países começaram a legislar e regularizaram o sector. Inicialmente os solos dos horizontes superiores, simplesmente eram rejeitados em conjunto com o

leito rochoso e as escombreyras, levando à perda do solo que poderia eventualmente ser utilizado no encerramento da própria mina (R. K. Jain et al., 2016; Marcus, 1997).

No entanto, apesar de agora existirem práticas nesse sentido, a recuperação do local, principalmente ao nível do solo, pode não ser possível, devido a distúrbios provocados no solo, como a mistura do solo, perda de qualidade química, matéria orgânica e compactamento por ação das máquinas e outras operações (R. K. Jain et al., 2016).

Existem ainda outros impactes ambientais que podem atingir proporções devastadoras no meio ambiente como o **colapso/abatimento das galerias** de minas, cuja lavra é em profundidade.

O acontecimento destas situações pode levar à perda de infraestruturas, caso a mina esteja próxima de zonas povoadas, por outro lado pode alterar profundamente os padrões e cursos naturais de água, afetando não só a qualidade da água, mas também a disponibilidade (R. K. Jain et al., 2016; Marcus, 1997; Sahu & Lokhande, 2015; Salmi, Nazem, & Karakus, 2017). Além disto, existe ainda a possibilidade do colapso das estruturas de contenção de escombreyras, fator agravado quando a lavra é a céu aberto, quer geram grandes quantidades de resíduos.

Então as escombreyras são depositadas nessas infraestruturas, que podem ser barreiras de contenção ou mesmo barragens. Estas estruturas de contenção, variam em tamanho, consoante a topografia do local, do tipo de lavra e técnicas de beneficiação, e vão sendo aumentadas/construídas ao longo da vida útil da mina, perante o volume gerado de resíduos. No entanto, há determinados fatores que caso não sejam considerados, como falhas na fundação, sobrecarga, erosão, criação de canais preferenciais, fenómenos naturais (atividade sísmica), etc., podem levar ao colapso e o alagamento da zona, causando destruição do local, e a libertação de todos os resíduos tóxicos contidos nas escombreyras. (Azam & Li, 2010; R. K. Jain et al., 2016; Lottermoser, 2010; Marcus, 1997; Strachan, Engineer, & Collins, 2015; U.S Environmental Protection Agency, 1994)

Os elementos potencialmente tóxicos encontram-se na natureza em concentrações relativamente diluídas, contudo a atividade mineira potencia a dissolução, transporte e a deposição no solo (R. K. Jain et al., 2016; Lottermoser, 2010), bem como a alteração das propriedades mecânicas, físicas e químicas do solo (Marcus, 1997). Ao contrário dos contaminantes orgânicos, os elementos potencialmente tóxicos não são biodegradáveis ou quimicamente degradáveis (Kirpichtchikova et al., 2006). Depois de introduzidos no solo, persistem por largos períodos de tempo, a não ser que sejam removidos através da remoção do solo ou através de técnicas de tratamento de imobilização, lixiviação, volatilização ou fitoremediação (R. K. Jain et al., 2016; Kirpichtchikova et al., 2006; Wuana & Okieimen, 2011).

Os elementos mais comuns em solos contaminados são o chumbo (Pb), crómio (Cr), arsénio (As), zinco (Zn), cádmio (Cd), cobre (Cu), mercúrio (Hg) e o níquel (Ni) (Evanko et al., 1997).

Um dos problemas em particular é o das drenagens ácidas, discutido no tópico impactes na água, devido à lixiviação de metais. Como as drenagens ácidas são caracterizadas pelos baixos valores de pH, ao baixar o pH do solo, os elementos potencialmente tóxicos são solubilizados (Younger, Banwart, & Hedin, 2002), sendo depois lixiviados para as águas de superfície e em profundidade (R. K. Jain et al., 2016).

2.1.2. Impactes a água – qualidade e disponibilidade

A água é um recurso, essencial para a sobrevivência de todas as espécies, e a qualidade da água é imprescindível a várias atividades do quotidiano, como o uso doméstico, industrial, agricultura, lazer, etc. A atividade mineira, é uma indústria que requer grandes quantidades de água para poder operar, e a qualidade da água bem como a sua disponibilidade nas zonas circundantes à mina, devem ser um fator de preocupação da população (R. Jain, Urban, Balbach, & Webb, 2012)

Podemos considerar dois grandes fluxos de água no processo hidrológico, os fluxos à superfície, como rios, lagos e pantanais que estão em equilíbrio com os fluxos de águas subterrâneas (R. K. Jain et al., 2016).

A utilização da água varia de mina para mina, mediante o tipo de minério, as tecnologias de processamento e beneficiação e das práticas de reciclagem e tratamento (R. K. Jain et al., 2016).

Devido à dimensão que as minas podem tomar, e às quantidades consumidas, este consumo é necessário ser contabilizado e analisado, tendo um forte impacto na **quantidade de água** consumida. Os elevados consumos da água subterrânea pode levar ao decréscimo do nível de água no aquífero (lençol freático), ao ponto de depleção total (R. K. Jain et al., 2016). Este fenómeno é acompanhado pelas alterações à superfície, como a falta de coberto vegetal e compactação (Marcus, 1997), levando a processos de erosão, não permitindo uma infiltração efetiva para o aquífero (R. K. Jain et al., 2016). Este processo também pode ocorrer caso seja necessário alterar o curso de rios e mover lagos para estruturas artificiais, com vista a chegar ao minério, que de outra forma não seria possível alcançar (Environmental Law Alliance Worldwide, 2010).

Como referido anteriormente, caso a lavra ocorra abaixo no nível de água, esta tem de ser continuamente bombeada. Quando a atividade cessa e caso não ocorram trabalhos de encerramento, como por exemplo encher novamente as estruturas de lavra com solo, a água preenche estes espaços (como no exemplo da Figura 1) e conduz à diminuição do nível de água do lençol freático. Isto, poderá colocar em causa o fornecimento de água a todas as outras estruturas

dependentes do aquífero, como poços domésticos, nascentes naturais de água e por sua vez rios e lagos (R. K. Jain et al., 2016). Por outro lado essa drenagem e o desvio dos cursos poderá aumentar ou reduzir o caudal das linhas de água superficiais, colocando em causa o transporte de sedimentos e nutrientes, bem como a sobrevivência de algumas espécies animais (R. Jain et al., 2012), poderá também afetar o coberto vegetal nas áreas circundantes, bem como a disponibilidade de água para os animais, levando a mudanças nos ecossistemas (R. K. Jain et al., 2016; Marcus, 1997).

A qualidade de água também é severamente afetada através da erosão e sedimentação, com os vários fatores já citados anteriormente, bem como pela libertação dos efluentes da fase de processamento e beneficiação. Um dos fatores mais preocupantes é mesmo a libertação de elementos potencialmente tóxicos através da lixiviação dos minérios e resíduos expostos ao clima. Isto acontece essencialmente nos minérios metálicos através das drenagens ácidas (Environmental Law Alliance Worldwide, 2010; R. K. Jain et al., 2016; R. Jain et al., 2012; Lottermoser, 2010; Marcus, 1997; Ripley et al., 1996; Younger et al., 2002).

2.1.2.1. Drenagens ácidas

As drenagens ácidas, são denominadas na literatura por *Acid Mine Drainage* (AMD) e é a escorrência/drenagem de água acidificada, proveniente da atividade mineira, estas são geradas pela oxidação de sulfuretos polimetálicos (Antunes et al., 2016; Environmental Law Alliance Worldwide, 2010; Evans, 1997; R. K. Jain et al., 2016; R. Jain et al., 2012; Johnson & Hallberg, 2005; Kefeni, Msagati, & Mamba, 2017; Lottermoser, 2010; Marcus, 1997; Ripley et al., 1996; Younger et al., 2002).

A formação de AMD é um processo natural, no entanto a velocidade a que ocorre é baixa e não implica grandes preocupações ambientais (R. K. Jain et al., 2016). No entanto, como a atividade mineira produz largas quantidades de resíduos, escomboreiras, bem como as estruturas de lavra quer em profundidade quer a céu aberto, expondo assim os sulfuretos ao ar e água (Lottermoser, 2010), existindo então uma geração acelerada deste processo, todos estes processos levam a degradação e contaminação do solo na própria mina bem como nos solos envolventes à mina.

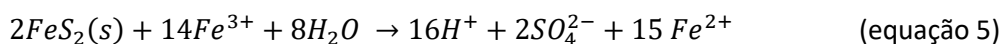
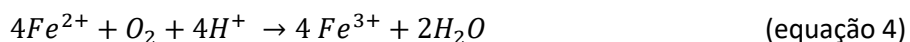
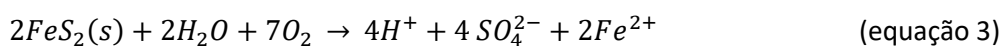
Segundo Lottermoser (2010), as AMD podem formar-se rapidamente, entre meses e até semanas. Não são propriamente dependentes de nenhum clima, mas o fator limitante é mesmo o contacto com ar e a água. Uma das características das AMD é o pH extremamente baixo, o que pode levar à dissolução de outros metais e metaloides, sendo um problema comum em minas abandonadas e um desafio para a sua recuperação/remediação.

As AMD podem formar-se através de inúmeros sulfuretos metálicos, no entanto a pirite de ferro é a mais estudada e a mais comum, sendo também o sulfureto mais abundante nas jazidas metálicas e de carvão (Lottermoser, 2010).

Segundo Johnson (2003), os sulfuretos podem ser divididos em dois tipos, os que são solúveis em ácido (equação 1) e que posteriormente são oxidados pela ação dos microrganismos (equação 2), produzindo ácido sulfúrico, como é o caso da esfalerite:

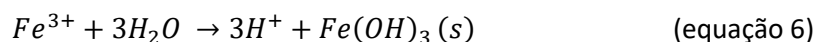


Existem também os que não são solúveis em ácido, como é o caso da pirite (equação 3) ou a calcopirite. A pirite inicialmente é oxidada na presença de água e oxigénio, formando sulfatos e iões de hidrogénio. Posteriormente o Fe^{2+} pode ser oxidado e formar Fe^{3+} (equação 4). O Fe^{3+} em contacto com a pirite, volta a reagir e a libertar mais ácido (equação 5).



Com o pH acima de 4, a oxidação do Fe^{2+} (equação 4) pode ser abiótica, podendo ser acelerada pela ação das bactérias, que originam naturalmente nos sulfuretos (Johnson & Hallberg, 2005). Por outro lado com o pH abaixo de 4, a ação biológica tem um papel mais importante que propriamente as condições abióticas (Johnson & Hallberg, 2005; Mielke, Pace, Porter, & Southam, 2003). A oxidação biológica, pode ter um papel preponderante na oxidação da pirite, podendo ser até 10^6 vezes mais rápida que a oxidação abiótica (R. K. Jain et al., 2016; Mielke et al., 2003).

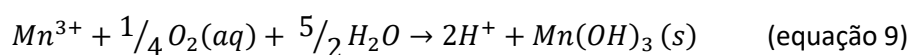
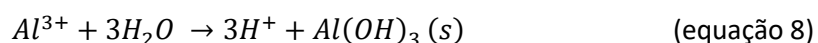
A solubilidade do Fe^{3+} está dependente do pH, em condições de pH superior a 3, este pode precipitar em formas de óxido de ferro (equações 6 e 7):



Estes precipitados apresentam uma cor vermelha, laranja ou amarela, o que é possível ver nos rios e lagos (R. K. Jain et al., 2016; Lottermoser, 2010) (Figura 2).

Além disso, a precipitação também contribui para a acidez e por sua vez a dissolução de elementos potencialmente tóxicos (R. K. Jain et al., 2016).

Existem também outros iões que podem contribuir para a acidez das águas mineiras, como o Alumínio (Al^{3+}) (equação 8) e Manganês (Mn^{2+}) (equação 9) (Costello, 2003):



São vários os fatores que potenciam o desenvolvimento de AMD, um deles é o tipo de sulfureto, pois existem determinados sulfuretos que oxidam mais facilmente que outros. O tamanho e a forma que se apresentam na escombreira, ou massas rochosas expostas, quanto maior a área de contacto, maior superfície disponível existe para ocorrer as reações de oxidação.



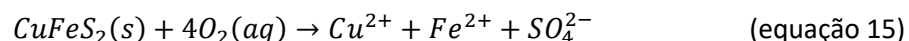
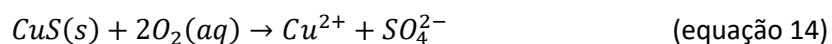
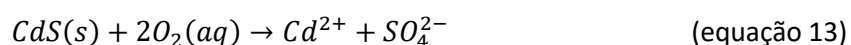
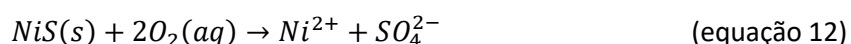
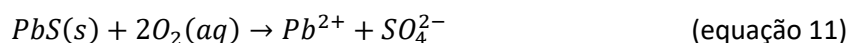
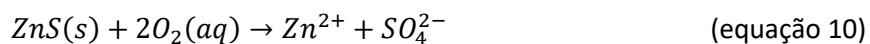
Figura 2 – Esquerda, AMD em Rio Tinto, El Campillo, Espanha (2016). © David Pérez (DPC), Wikimedia Commons, License cc-by-sa-4.0. Imagem da direita, AMD em pilhas de carvão (2017). Mariusz Prusaczyk, Stocksnap, Licence cc0-1.0.

O aumento da acidez, potencia a dissolução de outros metais presentes no minério, aumentando a toxicidade das AMD. A quantidade de oxigénio e água são os dois fatores limitantes para que a

oxidação ocorra, se o minério não tiver exposto ao ar, ou mesmo se estiver submerso em água, como a dissolução de oxigénio, é menor, desacelera a produção de AMD. A presença de bactérias que sobrevivem a pH ácido, aceleram as reações. A reação de oxidação, é exotérmica, criando fluxos de ar convectivos, aumentando o fluxo de oxigénio, por sua vez aumentando a velocidade da reação. (R. K. Jain et al., 2016; Jennings, Blicher, Neuman, & Dennis, 2008; US Environmental Protection Agency, 1994)

Os impactes das AMD centram-se na qualidade da água e os ecossistemas aquáticos. À medida que entra em rios e lagos, diminui o pH, resultando em alterações profundas na química da água e afetando os organismos aquáticos. O pH pode diminuir para valores entre 0 e 4,5 (Nordstrom, Alpers, Ptacek, & Blowes, 2000), e como referido anteriormente, mobilizar elementos potencialmente tóxicos, como zinco e cobre, sendo extremamente tóxicos para os seres aquáticos (Jennings et al., 2008).

De facto, existem outros minérios que com a presença de oxigénio podem ser oxidados, não contribuindo propriamente para a acidez das águas mineiras (Costello, 2003), mas libertando elementos potencialmente tóxicos, estando a mobilidade destes elementos e a consequente precipitação dependentes do pH (Younger et al., 2002), como por exemplo a Esfalerite (equação 10), Galena (equação 11), Milerite (equação 12), Greenockite (sulfureto de Cádmio) (equação 13), Covelite (equação 14) e a calcopirite (equação 15):



O aumento da toxicidade dos cursos naturais, pode afetar as comunidades dependentes da água para as necessidades como consumo, lazer, agricultura, etc., caso não seja sujeita a qualquer tipo de tratamento (R. K. Jain et al., 2016). Segundo o mesmo autor, este processo leva também ao aumento da concentração de sulfatos, embora este não apresente riscos significativos para a saúde humana, pode provocar diarreia em concentrações acima 1200 mg/L bem como afetar o sabor da água de consumo (Fawell et al., 2004).

2.2. Formas de prevenção e remediação

A maioria dos países desenvolvidos, antes de qualquer operação de grandes dimensões, ou que cause impactes no ambiente, exige um estudo de impacto ambiental. Este estudo é deveras importante, pois caso seja bem elaborado, é constituído por várias fases, em que resulta um estudo ambiental (que ao mesmo tempo traça uma base/inventário do espaço natural), posteriormente tem a participação pública, onde é dada opção e voz às populações que possam vir a ser afetadas. Depois do projeto estar implementado, existe também a fase de monitorização, em que assegura que os métodos de atenuação estão a ser devidamente implementado, se esses métodos estão a resultar ou a surtir algum efeito e se as previsões estão corretas, tomando medidas caso seja necessário (Environmental Law Alliance Worldwide, 2010).

A atividade mineira, como qualquer outra atividade passível provocar distúrbios no meio ambiente (incluído as populações) deve assentar numa ótica de prevenção e recuperação, e não de remediação. No entanto esta última deve ser abordada para situações que já ocorreram no passado, sendo imperativo a sua remediação, por exemplo as minas abandonadas.

3.1.1. Prevenção de impactes

Antes da realização de o projeto, na fase de desenvolvimento (apesar de não ser possível alterar o local de lavra) é possível escolher entre o tipo de lavra que gera menos resíduos e tem menos impactes no ambiente envolvente (escolha entre lavra a céu aberto ou em profundidade), bem como a **localização** dos reservatórios de escombreyas bem como o local e os **métodos de beneficiação** (por exemplo entre a separação gravítica ou lixiviação do ouro).

3.1.1.1. Geração de resíduos e AMD

Relativamente à produção de resíduos associados ao armazenamento de escombreyas e/ou o processamento do minério, a opção pode ser entre: armazenamento em barragens, a desidratação e uso como enchimento ou deposição no mar (Ramirez-Llodra et al., 2015). Destas alternativas a que acarreta menores impactes é a desidratação para usar como enchimento (Verburg, 2001). Atualmente pode ter lugar a criação de pastas com base nas escombreyas para usar como enchimento ou camadas protetoras.

Quando é utilizada como enchimento, comporta-se como um agente estruturante, limitando a geração de fluxos de água subterrâneos, que por sua vez poderia gerar lixiviados. É possível manipular a pasta, ou desenvolver um subproduto geoquimicamente alterado, com vantagens

ambientais, por exemplo a incorporação em cimento do tipo Portland. Quando a pasta é usada como camada protetora, promove a redução e um melhor controlo da quantidade de água, que posteriormente pode ser tratada por estações de tratamento de águas, e consequentemente a pasta em si, tem menos probabilidade de gerar lixiviados contaminados que poderiam contaminar as águas de superfície e profundidade, bem como os solos (Verburg, 2001)

A ausência de escombreyas a céu aberto, tem um impacto menor no ambiente, tornando a encerramento da mina menos dispendioso e consequente uma pegada ecológica menor. (Environmental Law Alliance Worldwide, 2010; Verburg, 2001)

Para o **controlo da possível geração de AMD**, existem várias opções que poderão ser implementados na operação, como forma de prevenção (Environmental Law Alliance Worldwide, 2010; EPA, 1999; IFC, 2007; Marcus, 1997; US Environmental Protection Agency, 1994):

- Limitar a exposição dos materiais potencialmente geradores de lixivantes ácidos, na fase de lavra, através de coberturas, de forma a isolar da água e limitar a quantidade de oxigénio.
- Implementação de um sistema de gestão de águas, através da criação de canais que desviam as águas “limpas”, das águas provenientes da lixiviação dos resíduos, em que estas ultimas podem ser desviadas para posterior tratamento.
- A forma como os resíduos são depositados também é importante, devendo-se evitar a infiltração e a criação de lagos, minimizando a geração de AMD.
- Os resíduos podem ser depositados em locais, para a criação de condições anóxicas, como por exemplo a simples submersão dos resíduos em água, em conjunto com coberturas, para a criação de condições anóxicas (isolando do oxigénio).
- No caso de regiões áridas, ou a ação pela precipitação é reduzida, os materiais poderão ser misturados com materiais não geradores de lixiviados ácidos, ou materiais corretivos alcalinos.

3.1.1.2. Processos de erosão

Como referido nos tópicos anteriores, a erosão é um dos fatores responsáveis pela contaminação das zonas aráveis e bem como das águas subterrâneas e superficiais. Os métodos de controlo/atenuação passam por (Environmental Law Alliance Worldwide, 2010; IFC, 2007; Marcus, 1997):

- Redução da exposição do solo aos processos de erosão (água e vento), como a correta colocação de rochas e o acondicionamento do solo;
- Desviar a escorrência de água de zonas inalteradas, das zonas que sofreram processamento e onde estão situados os resíduos;
- Redução e prevenção das escorrências de águas, com a criação de lagos que possam suportar cargas de água e posteriormente a sedimentação das partículas suspensas, e a possível descarga destas águas, de forma controlada e cumprindo parâmetros de qualidade para descarga de efluentes no meio ambiente;
- Os locais de drenagens apropriados devem ser corretamente dimensionados de forma a reduzir a velocidade de escorrência de água;
- Criação de condições para a revegetação dos solos processados, de forma a atenuar os processos de erosão e de forma a criar condições controladas para a infiltração de água nos aquíferos subterrâneos.

3.1.1.3. Condicionamento de escombrelas e processos de beneficiação

Como referido anteriormente, o método preferível para a gestão de escombrelas é a desidratação e a utilização para outros fins, no entanto quando esta opção não é tida em conta é necessário ter algumas medidas de prevenção para evitar a criação de AMD bem como o colapso das estruturas de retenção (Environmental Law Alliance Worldwide, 2010; IFC, 2007; Marcus, 1997):

- Criação de canais para evitar a escorrência de água para as escombrelas, em períodos de precipitação;
- Controlo da inundação e infiltração de água nestas estruturas, e a realização de balanços hídricos para evitar a sobrecarga e o possível colapso;
- Consideração do total isolamento e descargas de água para o ambiente sem tratamento, além da aplicação de agentes alcalinizantes;

Os processos de beneficiação também causam impactes ambientais, com a descarga acidental de químicos, bem como nos efluentes resultantes do processo, algumas considerações e recomendações passam por (Environmental Law Alliance Worldwide, 2010; IFC, 2007; Marcus, 1997):

- Criação de estruturas para reter as soluções tóxicas de lixiviação;
- As tubagens devem ser resistentes e se possível, revestidas com uma camada exterior;

- Instalação de equipamentos para a detecção de falhas, e a criação de infraestruturas apropriadas para dar resposta, caso existam descargas acidentais;
- Implementação de processos mais eficientes, e sistemas de tratamento adequados.

3.1.2. Remediação

Dos principais impactes causados no ambiente o mais preocupante é certamente a geração de drenagens ácidas e a contaminação dos solos. As tecnologias de tratamento evoluem e existem atualmente uma série de tecnologias, técnicas e equipamentos para o tratamento de AMD e a remediação de solos.

3.1.2.1. Águas mineiras

As AMD é um problema que persiste há muitos anos, e antes da década de 80, já existiam uma série de técnicas de tratamento, que hoje são categorizadas como técnicas ativas de tratamento. Estas técnicas ativas baseiam-se no princípio/processo *Oxidation, Dosing with Alkali and Sedimentation* (ODAS).

As técnicas baseadas neste princípio têm como estratégias (Younger et al., 2002):

- Oxidação, com o objetivo de transformar iões relativamente solúveis como, por exemplo Fe^{2+} e Mn^{2+} nas formas menos solúveis e oxidativas, Fe^{3+} e Mn^{4+} ;
- Doseamento com compostos alcalinizantes, aumentando o pH (geralmente entre 6,5 e 8,5), com o objetivo de precipitar os hidróxidos, como por exemplo de Fe^{3+} , Mn^{4+} , Al^{3+} e outros elementos;
- Remover os hidróxidos da solução;

Segundo o mesmo autor, o princípio ODAS, pode não ocorrer necessariamente pela ordem “Oxidação>Dosagem com um agente alcalinizante>Sedimentação”, mas pode a ordem alterar-se consoante o tipo de drenagem. Por exemplo, DAOS, utilizado em águas muito ácidas (aumentar primeiro o pH, de forma a aumentar a taxa de oxidação), ou arejar primeiro, quando as águas estão muito carbonatadas, retirando assim o CO_2 .

Os tratamentos passivos, têm ganho uma importância acrescida nos últimos anos, pois apresentam algumas vantagens a longo prazo relativamente às técnicas ativas, seja: custos de operação menores; não utilizam compostos químicos tóxicos; podem funcionar por largos períodos de tempo, sem que sejam necessárias grandes operações de manutenção e integram-se melhor com a paisagem envolvente. No entanto têm algumas desvantagens, seja: custos de construção

elevados; ocupam mais área útil para o funcionamento; são tecnologias novas e o controle dos efluentes não é tão preciso como os sistemas ativos (Costello, 2003; Younger et al., 2002).

Os tratamentos passivos podem ser categorizados apenas por utilizarem a energia disponível no local, usando fluxos gravíticos, os mais comuns são: as *wetlands*, lagoas de sedimentação, drenos calcários, barreiras reativas permeáveis e soluções com a aplicação de barreiras que inibem as reações químicas originárias da contaminação, atuando mais numa ótica preventiva (Johnson & Hallberg, 2005; PIRAMID Consortium, 2003; Younger et al., 2002)

A principal função destes tratamentos passa por: oxigenar as águas, aumentar o pH e forçar a precipitação do Fe^{3+} e outros elementos, para posterior remoção, ou simplesmente deixar Fe^{2+} em solução, evitando oxidação em Ferro Fe^{3+} (equação 3) (PIRAMID Consortium, 2003).

Um dos métodos mais adotados e simples, adequado a águas mineiras cujo pH é mais alcalino e o ferro está precipitado (apesar de poder ser aplicado a águas ácidas, mas não é tão eficiente), são as *wetlands*. Nestas lagoas de sedimentação, em que são colocadas plantas tolerantes de forma a reduzir o fluxo da água, possibilitam a adsorção/precipitação pelas raízes da planta e com efeitos estéticos, ao mesmo tempo, estas lagoas promovem a sedimentação dos flocos de partículas (Johnson & Hallberg, 2005; PIRAMID Consortium, 2003)

As *wetlands* podem apresentar diferentes variantes e/ou um conjunto destas, nomeadamente no que respeita ao arejamento. Num destes casos, apresenta uma camada em profundidade com características anóxicas (por exemplo calcário), noutro caso existe um leito rico em matéria orgânica, contendo microrganismos capazes de exercer um efeito tamponizante de pH. As variantes, estão dependentes do tipo de água mineira e as características do local (Johnson & Hallberg, 2005; PIRAMID Consortium, 2003)

Este tipo de sistemas, por norma, apesar de na literatura serem abordados de forma isolada, podem ser implementados sequencialmente, de forma a aumentar a eficiência do tratamento (**Erro! A origem da referência não foi encontrada.**) (Johnson & Hallberg, 2005; PIRAMID Consortium, 2003)

3.1.2.2. Solos degradados e contaminados

O objetivo da remediação de solos degradados passa por criar uma solução final que não coloque em causa a saúde humana e a preservação do ambiente, tendo por base a diminuição do risco de exposição através da diminuição biodisponibilidade dos elementos potencialmente tóxicos (Wuana & Okieimen, 2011) que foram mobilizados pelas AMD.

Ao longo dos anos, foram desenvolvidas várias tecnologias para a remediação de solos contaminados, estas tecnologias podem ser aplicadas no local onde o solo se encontra (*in situ*),

enquanto que outras implicam a deslocação e processamento do solo fora do local ou do espaço original (*ex situ*). As técnicas podem dividir-se em técnicas físicas, químicas, fitorremediação e biológicas (Derakhshan Nejad et al., 2017).

Existem outras abordagens da classificação das técnicas mediante o tipo de técnica a aplicar, como: o isolamento do solo; imobilização compostos/elementos potencialmente tóxicos; redução da toxicidade; separação física e extração (Evanko et al., 1997; Wuana & Okieimen, 2011).

Na categoria de isolação do solo, podem ser aplicadas técnicas de diluição, onde o solo é escavado a grandes profundidades, sendo depois remexido/misturando com o intuito de diluir o solo e/ou a aplicação de barreiras físicas. A imobilização inclui várias técnicas, como a solidificação/estabilização que consiste na injeção de materiais com o intuito de solidificar/estabilizar o solo, incluindo a técnica de vitrificação. A redução da toxicidade ou/e imobilização dos elementos potencialmente tóxicos, consiste na aplicação de agentes químicos, barreiras permeáveis, tratamentos biológicos, fitorremediação (fito extração, fito estabilização e rizo filtração), lixiviação ou processos bioquímicos. Por fim, a extração dos elementos é realizada através de processos como a lixiviação do solo, processos metalúrgicos e tratamento eletrocinéticos. (Derakhshan Nejad et al., 2017; Evanko et al., 1997; USEPA, 2007; Wuana & Okieimen, 2011)

A solidificação envolve a adição de um material incorporante a um determinado material contaminado (resíduo) para provocar uma estabilidade física e química, resultando um produto sólido com redução da ação de agentes externos através de reações químicas e a redução da área porosa (encapsulação) (Wuana & Okieimen, 2011). A estabilização envolve a incorporação de reagentes no solo contaminado de forma a estabilizar quimicamente o solo. Os materiais adicionados podem ser inorgânicos como argilas, cimento, cinzas volantes (predominantemente da produção energética, através da combustão carvão), escórias, carbonato de cálcio, carvão, etc. (Fawzy, 2008; Ling, Shen, Gao, Gu, & Yang, 2007; Shively, Bishop, Gress, & Brown, 1986) e agentes orgânicos como lamas, composto orgânicos, etc. (Farrell, Perkins, Hobbs, Griffith, & Jones, 2010)

As lamas das estações de tratamento de águas residuais, os resíduos da produção animal, bem como outras fontes de matéria orgânica, provam-se eficazes na imobilização de elementos potencialmente tóxicos como cobre, chumbo, zinco e cádmio. A utilização de cinzas volantes na imobilização do cádmio, chumbo, cobre, zinco e crómio, apresenta o mesmo comportamento que o uso de calcários, com quantidades acrescidas de carbonato de cálcio (Wuana & Okieimen, 2011; Zhang, Liu, & Wang, 2010).

No entanto, a estabilização não é muito útil para a descontaminação de metais ou metaloides, como espécies que existem na forma de oxianíons, por exemplo $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, AsO_3^- , ou metais que não tem uma baixa solubilidade como o mercúrio. Também pode não ser possível aplicar este método em solos que contém formas orgânicas de contaminação, sendo, nestes casos, necessário uma preparação do solo como arejamento ou incineração para a libertação dos compostos orgânicos voláteis. Outras limitações da aplicação deste método centram-se na composição química da matriz do solo, na quantidade de água presente e da temperatura ambiente. Estes fatores podem interferir no processo de estabilização inibindo a incorporação pelo material de adição, retardando a estabilização da mistura. (Wuana & Okieimen, 2011)

3.1.2.3. Imobilização de elementos potencialmente tóxicos

De forma geral, a toxicidade, mobilidade e reatividade de um elemento metálico, depende da sua distribuição no solo e da sua especiação. Nos solos e sedimentos, os elementos metálicos existem em muitas formas como dissolvidos, coloides, adsorvidos, complexos orgânicos, precipitados e incorporados na estrutura mineral (Violante, Cozzolino, Perelomov, Caporale, & Pigna, 2010)

Os iões metálicos podem ser retidos nos solos e sedimentos por adsorção, precipitação, complexação e formação de quelatos, ficando imobilizados, sendo reduzida a entrada na cadeia trófica (Karna et al., 2017).

O principal mecanismo, pelo qual os elementos potencialmente tóxicos, são imobilizados é a precipitação na forma de hidróxidos e incorporação na matriz sólida do solo (Shively et al., 1986).

No entanto, muitos dos estudos realizados baseiam-se no conteúdo total presente no solo, sendo que os elementos potencialmente tóxicos presentes num determinado solo não estão necessariamente imediatamente disponíveis ou biodisponíveis para transitarem para outro meio físico (Meers et al., 2007; Sauvé, Hendershot, & Allen, 2000). A reatividade dos elementos no solo, está relacionada com o conceito de disponibilidade, definindo-se três frações, a disponível, a reativa e a fração inerte. A fração reativa e a disponível estão em equilíbrio na solução do solo, tal como a fração reativa está em equilíbrio com a fração inerte da matriz sólida do solo (J. S. Rieuwerts, Ashmore, Farago, & Thornton, 2006a; Römkens et al., 2009).

A fração reativa inclui precipitados de elementos potencialmente tóxicos, iões adsorvidos nas argilas, matéria orgânica e óxidos metálicos amorfos e pressupõe-se que estão diretamente disponíveis entre a solução do solo e fração sólida (J. S. Rieuwerts et al., 2006a; Römkens et al., 2009).

O comportamento dos elementos potencialmente tóxicos não está apenas dependentes do pH, mas também de outros fatores, como a abundância de matéria orgânica, de argilas no solo e a presença de hidróxidos (Bonten, Groenenberg, Weng, & van Riemsdijk, 2008; Rodrigues et al., 2010; Tipping et al., 2003).

Contudo, a biodisponibilidade de alguns elementos potencialmente tóxicos, principalmente os metais pesados, está fortemente dependente do pH (Zhang et al., 2010), como Younger et al. (2002) afirma “*contaminant mobility: pH as a master variable*” (a mobilidade dos contaminantes: pH como a variável mestra).

(Esta página foi deixada intencionalmente em branco)

3. A oportunidade da utilização de resíduos da indústria da pasta e do papel

Como referido anteriormente é possível utilizar as cinzas da combustão de biomassa florestal residual em combinação com as lamas biológicas provenientes destas instalações para aplicar e melhorar a qualidade dos solos degradados.

No entanto as cinzas têm propriedades interessantes como o “auto endurecimento” que pode ser aproveitado para a granulação e produzir fertilizantes com a incorporação de lamas como fonte de água para a carbonatação e fonte de matéria orgânica.

3.1. Cinzas da combustão de biomassa florestal

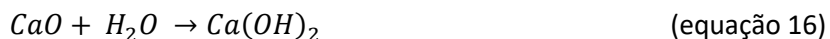
A disponibilidade de informação científica sobre a composição e propriedades das cinzas volantes provenientes da combustão de biomassa, não é um tema tão comum, comparativamente com as características das cinzas volantes da combustão de carvão (Demeyer, Voundi Nkana, & Verloo, 2001).

As propriedades das cinzas volantes provenientes da combustão de biomassa, dependem de vários fatores, seja: o tipo de planta; a parte da planta que é queimada (casca, madeira ou folhas); tipo de resíduo (madeira, resíduos da polpa ou papel); a combinação com outro tipo de resíduos (madeiras de construção); tipo de solo e clima (devido à relação planta solo e o que a planta acumulou ao longo do desenvolvimento), etc. (Demeyer et al., 2001; Etiégni & Campbell, 1991; Someshwar, 1996).

A caracterização de cinzas volantes, quer de biomassa quer da combustão de carvão, realizada por vários autores apresenta teores de macro e micronutrientes, bem como elementos potencialmente tóxicos, dispare (Cruz et al., 2017; Ingerslev, Skov, Sevel, & Pedersen, 2011; Tarelho et al., 2015). Existem alguns fatores em comum, sendo a presença considerável de cálcio e magnésio, conferindo-lhes também propriedades alcalinas. Um estudo que foi realizado com base na combustão da casca de eucalipto e outros resíduos florestais (como ramos, cascas, etc.), de uma instalação de queima de biomassa, mostrou que as cinzas volantes têm um pH próximo de 12, a distribuição das partículas distribuem-se maioritariamente na faixa de 2 a 50 μm , e o principal constituinte é o óxido de cálcio (CaO) (Cruz et al., 2017).

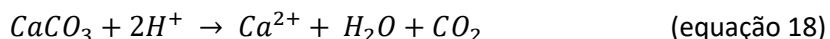
De facto, um dos principais problemas nas cinzas é a sua manipulação e aplicação no terreno, devido ao reduzido tamanho das partículas, bem como a presença de elementos potencialmente

tóxicos (Cruz et al., 2017). No entanto, as cinzas têm uma propriedade interessante sob o ponto de vista económico e ambiental, que se prende com o facto se sofrerem auto endurecimento (carbonatação), na presença de água (equação 16) e dióxido de carbono (equação 17) (Steenari, Karlsson, & Lindqvist, 1999):



As reações (equação 15 e 16), ocorrem consecutivamente, a hidratação do CaO, é rápida e exotérmica, a segunda requiere a presença de dióxido de carbono. Existe então, a precipitação em carbonato de cálcio da fase solúvel criando assim um aglomerado coeso e estável, que pode ser aproveitado para criar aglomerados em conjunto com outros subprodutos (Steenari et al., 1999), no processo chamado granulação (Pesonen, Kuokkanen, Rautio, & Lassi, 2017), criando oportunidades interessantes, para a utilização dos agregados, melhorando as condições de transporte, manuseamento e aplicação no solo.

Da mesma forma que são utilizados calcários, com grandes teores de $CaCO_3$, para conferir alcalinidade às águas mineiras, os grânulos formados têm o mesmo comportamento (equação 18):



Desta forma, a aplicação de grânulos constituídos por cinza volante proveniente da combustão de biomassa (de agora em diante designada simplesmente por cinzas) no solo, é mais fácil e acarreta menos riscos ambientais no transporte e manuseamento. A aplicação sob a forma de grânulos confere um efeito melhorado no solo, devido ao retardamento da reação no solo pela coesão dos agregados de cinza. o efeito do aumento do pH pode ser efetivamente mais duradouro, não sendo necessário aplicar com tanta frequência, em comparação com os agentes alcalinizantes, ou com a cinza não estabilizada. Nestes casos pode eventualmente causar a contaminação por aplicação de cargas excessivas, pois a cinza aplicada na forma tal e qual, pode ter um efeito alcalino imediato, mas com a lixiviação o efeito pode desvanecer e ter lugar mobilização dos iões de elementos potencialmente tóxicos (Steenari et al., 1999).

3.2. Lamas biológicas do tratamento de águas residuais

Os “biosólidos” (como referidos na literatura) são as lamas provenientes do tratamento de águas residuais domésticas, são comumente utilizados na agricultura, e na remediação de solos degradados e contaminados, pois são fontes de matéria orgânica, azoto, potássio e ferro, ao mesmo tempo tem o papel importante na mobilização dos elementos potencialmente tóxicos, através da adsorção e complexação das frações metálicas associadas com a matéria orgânica, óxidos metálicos ou carbonatos (Walker, Clemente, & Bernal, 2004).

É comum a mistura das lamas biológicas com outros subprodutos de várias indústrias, com o fim de imobilizar os elementos potencialmente tóxicos, nos solos ácidos (Asensio et al., 2013; Ginocchio et al., 2013; Soler-Rovira, Madejón, Madejón, & Plaza, 2010). Também é utilizado na agricultura convencional o composto, resultante da estabilização de lamas e resíduos biológicos. O produto final, composto, proporciona também matéria orgânica e nutrientes e ao mesmo tempo melhora a estrutura do solo, aumentando a capacidade de retenção de água no solo.

Em comparação com resíduos biológicos não estabilizados, o composto contém o azoto na forma mineralizada, como nitritos e nitratos, assim como apresenta a matéria orgânica estabilizada na forma de ácidos húmicos (Soler-Rovira et al., 2010).

As lamas provenientes do tratamento do efluente líquido da indústria da pasta e do papel, são alvo de tratamento biológico, tal como as lamas de efluentes domésticos, estas são provenientes do processo de lamas ativadas, dando origem a lamas desidratadas.

(Esta página foi deixada intencionalmente em branco)

4. Legislação aplicável

Os resíduos produzidos pelos estados membros dentro do espaço europeu, estão sujeitos a uma classificação perante a Lista Europeia de Resíduos. Esta lista está publicada na Decisão 2014/955/EU, da Comissão Europeia. Em Portugal essa lista tinha sido transposta no Anexo I da Portaria nº209/2004, no entanto face a alterações recentes que levaram à decisão citada, a partir de 1 de junho de 2015 passou a aplicar-se diretamente a decisão. Os resíduos utilizados para a produção dos materiais processados (grânulos) neste trabalho estão abrangidos nesta lista, no caso das cinzas volantes da combustão de biomassa florestal residual com o código LER 10 01 01 (cinzas, escórias e poeiras de caldeiras, excluindo as cinzas volantes e poeiras de caldeiras, da combustão de hidrocarbonetos), por sua vez as lamas biológicas provenientes da instalação industrial de pasta e do papel utilizadas, são categorizadas com o código LER 03 03 11 (lamas do tratamento local de efluentes, não abrangidas nas lamas de rejeitados de fibras e lamas de fibras, *fillers* e revestimentos, provenientes de separação mecânica).

Estes resíduos são abrangidos nas operações de gestão de resíduos pelo Decreto-Lei nº73/2011 de 17 de junho, cujo destino final é o aterro. No entanto estes resíduos poderão ser valorizados que pode levar ao “fim do estatuto de resíduo”. Segundo o Artigo 44ºB do mesmo decreto, o “fim do estatuto de resíduo pode aplicar-se a determinados resíduos que tenham sido submetidos a uma operação de valorização, incluindo a reciclagem, e satisfaçam critérios específicos a estabelecer nos termos das seguintes condições: a) A substância ou objeto ser habitualmente utilizado para fins específicos; b) Existir um mercado ou procura para essa substância ou objeto; c) A substância ou objeto satisfazer os requisitos técnicos para os fins específicos e respeitar a legislação e as normas aplicáveis aos produtos; e d) A utilização da substância não acarretar impactes globalmente adversos do ponto de vista ambiental ou da saúde humana; e) Os critérios podem incluir valores limite para os poluentes e ter em conta eventuais efeitos ambientais adversos da substância e objeto.”

Uma das opções de valorização é a utilização dos materiais processados para a aplicação em solos degradados e contaminados (de antigas áreas mineiras abandonadas), no entanto a utilização destes materiais como matéria fertilizante está abrangido pelo Decreto-Lei nº103/2015 de 15 de junho. Pelo Artigo 9º deste ultimo, abrange uma série de resíduos passíveis de valorização como matéria fertilizante, contantes no anexo IV desse mesmo decreto, e os resíduos utilizados e citados acima, estão abrangidos. No entanto apenas é possível enquadrar estes resíduos em três dos cinco grupos de fertilizantes categorizados, além disso estes fertilizantes têm de responder a critérios

específicos como granulometria, teor de nutrientes e matéria orgânica (no caso do grupo 3, adubos organominerais) bem como o teor de elementos potencialmente tóxicos (máximo) e aplicação destes.

Na União Europeia, não existem publicações com normas e guias de qualidade para a proteção dos solos, o que é refletido na legislação portuguesa, da qual não existe nenhum Decreto-Lei que abranja a qualidade e a proteção dos solos. Existe de facto uma proposta para uma diretiva-quadro sobre o solo (COM(2006) 232) e o Parlamento europeu adotou a proposta numa fase inicial (2007), no entanto a proposta foi bloqueada em 2010, não existindo progressos desde então (CE, 2012).

No âmbito dos ensaios realizados no decorrer deste estudo, e não existindo legislação em vigor, comparou-se alguns dos parâmetros medidos com legislação e guias comparáveis, isto é, no caso da concentração dos elementos potencialmente tóxicos na solução do solo, comparou-se com os valores definidos no Decreto-Lei nº236/98 de 1 de agosto, do qual estabelece normas de qualidade para proteger o meio aquático e melhorar a qualidade da água, essencialmente pelos limites definidos no Anexo XVI – Qualidade das águas destinadas à rega e no anexo XXI – Objetivos ambientais de qualidade mínima para as águas superficiais.

Relativamente aos elementos presentes no solo comparou-se com os valores definidos no guia canadiano da qualidade do solo para a proteção do ambiente e a saúde humana.

5. Metodologia

Ao longo deste capítulo irão ser descritas todas as experiências que foram realizadas bem como os testes inerentes a essas experiências. O trabalho laboratorial decorreu perante uma metodologia assente em três partes distintas e consecutivas.

A primeira parte consistiu na caracterização dum solo degradado e contaminado, proveniente das escombreyas de uma mina desativada/abandonada, de forma a compreender a extensão da contaminação do solo e o ponto de partida para todas as experiências. Nesta parte também foi realizada a caracterização dos materiais desenvolvidos para a adição ao solo.

Na segunda parte, foram realizados dois tipos ensaios de incubação do solo com os materiais desenvolvidos: i) ensaios preliminares em vasos, e ii) duas baterias de ensaios de incubação em colunas de bancada. Os ensaios preliminares, permitiram tirar ilações sobre a forma de aplicação no solo dos materiais desenvolvidos. As baterias de ensaios em coluna, tiveram como intuito, compreender a evolução dos parâmetros de caracterização do solo, ao longo de um perfil de solo, mediante a aplicação de diferentes tratamentos.

Por fim e última parte do trabalho, realizaram-se três extrações simples aos perfis de solo resultantes da aplicação dos tratamentos, para avaliar em que medida estes influenciam a disponibilidade dos elementos químicos no solo, no que respeita ao seu fracionamento em inertes, reativos e disponíveis.

5.1. Parte I

Procedeu-se à caracterização das propriedades físicas e químicas de duas amostras de solo degradado e contaminado, proveniente das escombreyas da mina de São Domingos.

Igualmente foram caracterizados os materiais de adição (tratamentos). Estes consistiram em cinzas volantes provenientes da combustão de biomassa florestal residual (doravante designadas simplesmente por cinzas), lamas biológicas provenientes do tratamento de águas residuais da indústria da pasta e do papel (doravante designadas simplesmente por lamas) e um corretivo alcalinizante comercial (CaCO_3).

As cinzas e as lamas foram combinadas na fração mássica de lama (base seca) de 10% e 30%, de duas formas, em grânulos estabilizados e em simples misturas estabilizadas, designadas por pré-misturas. Os grânulos e as pré-misturas foram produzidos com os mesmos lotes de resíduos,

simultaneamente e sujeitos às mesmas condições e ao mesmo período de estabilização (secagem e carbonatação).

Os grânulos e as pré-misturas, referidos e utilizados na fase um e fase dois, foram produzidos previamente à realização desta dissertação, por um bolsheiro de investigação no âmbito do projeto *Life No Waste*, no qual o presente estudo se desenrolou. A caracterização das pré-misturas não foi realizada, pois não são foco de interesse.

A Tabela 1, apresenta um resumo das análises realizadas, assim como as respetivas normas/métodos utilizadas na caracterização do solo e dos materiais de adição.

Tabela 1 – Parâmetros avaliados na caracterização dos materiais.

Parâmetro	Solo 1 e 2	Grânulos	Corretivo alcalinizante	Norma/ Método
pH	X	X	-	ISO 10390
CE	X	X	-	ISO 11265
Cloretos	X	X	-	Método 9212 EPA
Capacidade campo	X	-	-	-
Densidade	X	-	-	-
Óxidos (Fe e Al)	X	-	-	Extração com oxalato de amónia
Poder neutralizante	-	X	X	EN 12945
Fertilidade ⁽¹⁾	X	-	-	-
Elementos ⁽¹⁾	X	X	-	-

(1) - Análises realizadas em laboratórios externos à Universidade de Aveiro

5.1.1. Definição das dosagens e determinação da carga de aplicação dos materiais processados

Na literatura existem alguns trabalhos realizados com a aplicação de cinzas e lamas na sua forma tal e qual a solos. É possível encontrar estudos na literatura onde as cargas de aplicação variam entre 1 e 60 t/ha, com perfis de solo a variar até 15 cm e dosagens até 50% (m/m) de material de adição (Pandey & Singh, 2010).

Se considerarmos um hectare de terreno com cerca de 10 cm de profundidade (ensaio típico em vaso) para incorporação de material, corresponde a 1000 m³ de solo. Assumindo que o solo tem uma densidade típica de 1,6 t/m³, então obtemos 1600 t de solo. Na profundidade definida, a razão de incorporação de material (dosagem de material tal e qual) para uma carga de 60t/ha é de 3,8%. Na literatura da especialidade é difícil encontrar referências acerca das dosagens para solos fortemente ácidos, como é o caso dos solos mineiros a utilizar. As dosagens mencionadas acima, são para solos agrícolas/florestais cujo pH é ligeiramente ácido, assim optou-se por utilizar

dosagens superiores, 5 e 10%. No caso dos materiais estabilizados terem um poder neutralizante baixo, é possível incorporar mais material para obter o mesmo efeito que se obtém com a utilização de cinzas volantes na forma tal e qual.

Após esta abordagem inicial às dosagens a aplicar no solo, é necessário determinar as cargas de aplicação mediante a altura do perfil de solo a utilizar nos ensaios de incubação em coluna, cuja profundidade de solo será próxima dos 30 cm.

Para tal foi necessário determinar a densidade aparente de solo e as razões de aplicação destes materiais no solo. Como é pretendido utilizar 1 kg de solo em cada coluna, relativas às baterias de ensaios de incubação em coluna, a razão mássica corresponde a 4,8% e 9,1%, nas dosagens de 5 e 10%, respetivamente.

A densidade aparente do solo foi medida através da relação direta entre a massa e o volume.

Pesou-se aproximadamente 1 kg de amostra de solo para uma proveta de 1L, e de leve realizaram-se três batidas com a proveta numa base sólida e posteriormente registado o volume ocupado pelo solo. Como a força exercida nas batidas não é constante repetiu-se cinco vezes a mesmo processo. A densidade aparente do solo SD1 (primeira recolha) é de $1,32 \pm 0,01$ kg/L e a densidade do solo SD2 (segunda recolha) é de $1,36 \pm 0,01$ kg/L.

O diâmetro interno das colunas é de aproximadamente 6 cm e utilizando 1 kg de solo, corresponde a um perfil de solo de cerca de 27 e 26 cm, para o solo SD1 e SD2 respetivamente.

Considerando este perfil de solo num hectare, corresponde a uma quantidade de solo de 3483 t (mediante a densidade a granel). Então utilizando as razões acima descritas, a carga de aplicação dos materiais processados é de 166 t/ha e 317 t/ha, nas dosagens de 5 e 10%, respetivamente.

5.1.2. Caracterização do solo

O solo utilizado é originário das escombreyras da mina de São Domingos (Figura 3), sita na freguesia de Corte do Pinto, concelho de Mértola pertencente ao distrito de Beja.

Foram realizadas duas campanhas de recolha de solo, em duas épocas diferentes do ano. Apesar de as amostras serem recolhidas no mesmo local da mina, numa avaliação inicial o solo das duas amostras apresentava características distintas, como a cor e a textura, então foi imperativo proceder à caracterização completa das duas amostras de solo, que passaram a considerar-se como dois solos. A nomenclatura utilizada para diferenciar os solos é SD1 e SD2, para a primeira e segunda recolha, respetivamente, bem como, para a primeira e a segunda bateria de ensaios em coluna.



Figura 3 – Esquerda, vista aérea da Mina de São Domingos. Esquerda, vista aérea do local de recolha das amostras SD1 e SD2. Em 25/04/2013, imagens Google Earth®.

5.1.2.1. Processamento e armazenamento do solo

Os solos amostrados na mina de São Domingos, foram processados de acordo com a norma 11464:1994. Após a sua recolha, estes foram colocados a secar ao ar (temperatura ambiente) durante um período aproximado de 7 dias. Durante o período de secagem formaram-se agregados, tendo sido estes posteriormente desfeitos.

Após a secagem (momento a partir do qual o solo apresentou uma massa constante), estes foram crivados com uma malha de 2 mm. Posteriormente foram armazenados em sacos de plásticos, guardados em local fresco e isolados da luz solar.

5.1.2.2. pH

A determinação do pH dos solos foi realizada pela norma internacional ISO 10390:2005. Realizou-se uma extração com Cloreto de Cálcio (CaCl_2) de concentração 0,01 mol/L, com uma proporção de 1:5 (V/V). Para a extração, utilizou-se uma amostra de 5 mL de solo. A mistura é agitada durante 60 ± 10 min e deixada a repousar durante 1 a 3h, sendo realizada a leitura direta do valor de com um eletrodo de vidro, durante esse intervalo de tempo.

O aparelho utilizado para a leitura do pH é da marca JENWAY, modelo 3510, com a calibração realizada em três pontos (tampão de pH 4, 7 e 10).

5.1.2.3. Condutividade elétrica (CE)

O procedimento para a determinação da condutividade elétrica foi realizado pela norma internacional ISO 11265:1994. É uma extração similar à realizada para a determinação do pH, mas a extração é realizada com água destilada, na qual a condutividade elétrica (CE) não deverá ultrapassar os 0,2 mS/cm a 25 °C. A extração é realizada numa proporção de 1:5 (m/V) e a quantidade solo utilizada foi de aproximadamente 20 g. A mistura é agitada durante 30 minutos e filtrada utilizando filtros com um poro de 0,45 µm. Para a leitura da condutividade recorreu-se a um eletrodo de condutividade, cujo aparelho é da marca *Consort C861 multi-parameter analyser*, calibrado com 1 ponto (1413 µS/cm). O eletrodo utilizado é da *Consort*, em que a composição é de grafite, com dois polos.

5.1.2.4. Cloretos

A quantificação de cloretos, foi realizada pelo método 9212 da Agência de Proteção Ambiental (EPA – *Environmental Protection Agency*), dos Estados Unidos da América. O método consiste na determinação de cloretos por um eletrodo seletivo de íão cloro (Cl⁻).

Foi necessário preparar uma série de padrões a partir da solução *stock* de 1000 mg/L Cl⁻, de forma a traçar uma curva de calibração (concentrações de 1, 3, 10, 30, e 100 mg/L Cl⁻).

Para a preparação da solução *stock*, dissolveu-se para um balão volumétrico de 100 mL, 0,1649 g de cloreto de sódio (NaCl), previamente seco durante 2h a 110 °C.

Em todos os padrões e amostras é adicionada uma solução de ajuste de força iônica (5M NaNO₃), com uma proporção de 50:1 (V/V). A leitura é realizada em mV e posteriormente ajustada para a concentração do íão Cl⁻ mediante a curva de calibração.

Os extratos utilizados foram os mesmos utilizados para a leitura da condutividade elétrica, após a filtração. O aparelho utilizado é da *Denver Instrument Model 25*, o eletrodo de estado sólido, seletivo do íão cloro é da *consort*, cujo eletrólito é de Nitrato de Potássio (KNO₃).

As leituras poderão sofrer interferências, na presença de aniões de Iodeto (I⁻), Brometo (Br⁻), Cianeto (CN⁻) e Sulfureto (S²⁻).

5.1.2.5. Capacidade de retenção de água do solo

O solo tem uma capacidade natural de reter água (*Water Holding Capacity* - WHC), é uma condição que ocorre após a saturação do solo e o excesso de água drenado.

Este conceito é importante para realizar balanços de massa na gestão dos solos, para as mais diversas atividades (Horne & Scotter, 2016).

O mesmo autor afirma que é a determinação da WHC não é totalmente precisa, pois o solo nunca irá estar em equilíbrio perante determinados fatores como a lixiviação, evapotranspiração, etc.

Contudo os ensaios laboratoriais permitem monitorizar a evolução da água ao longo do tempo e ajustar as condições sempre que necessário, de forma a manter o sistema em equilíbrio.

Determinou-se a capacidade de retenção de água nos dois solos SD1 e SD2, em conjunto com os vários tratamentos a aplicar aos solos na segunda parte. A Tabela 2 seguinte descreve as misturas (solo e tratamento), nas quais foi determinada a capacidade de retenção de água.

Tabela 2 – Capacidade de retenção do solo e do solo com o tratamento.

Solo	Tratamento	Dose de aplicação
SD1	Sem tratamento	-
SD1	Grânulo Inteiro (30% lamas)	5%
SD1	Grânulo Inteiro (30% lamas)	10%
SD2	Sem tratamento	-
SD2	Grânulo Inteiro (30% lamas)	5%
SD2	Grânulo Inteiro (30% lamas)	10%
SD2	Grânulo inteiro (10% lamas)	5%
SD2	Pré mistura (10% lamas)	5%
SD2	Pré mistura (30% lamas)	5%

A capacidade de retenção é determinada através das diferenças entre as massas do solo seco e húmido. Utilizaram-se frascos de recolha de amostras, perfurados na base e no topo para que haja circulação livre de ar e água e no fundo de cada frasco, colocou-se um filtro húmido de massa conhecida. Pesou-se então 100g de solo previamente seco na estufa a 105 °C durante 24 h, com o tratamento se aplicável, para os frascos. Estes são colocados numa envasilha, em que nível de água está ligeiramente acima do nível solo nos frascos e deixados então a repousar na água durante 24 h.

Após este período, os frascos são retirados da água e deixados a escorrer até que não seja libertada mais água pelo fundo e não ocorram variações significativas na massa, em pesagens consecutivas. A diferença entre a massa de solo húmido, após a escorrência e a massa inicial do solo seco na estufa, obtém-se a quantidade de água que aquela mistura ou solo consegue absorver.

5.1.2.6. Óxidos de ferro e alumínio

A determinação de óxidos de ferro e alumínio é realizada através de uma extração ácida de oxalato de amónia. A solução de extração é a combinação de 16,2 g de oxalato de amónia mono-hidratado $((\text{COONH}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O})$ com 10,9 g de ácido oxálico di-hidratado $((\text{COOH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O})$, perfazendo-se 1 L de solução de extração.

A quantidade de solo usada na extração é de 2,5 g para um volume de extratante de 50 ml. A mistura é então colocada a agitar durante 2 h, sem contacto com luz. Realizaram-se dois brancos para cada solo.

Após a extração, a mistura foi filtrada a 0,45 μm . O filtrado, foi posteriormente analisado por espectrofotometria de absorção atómica com chama.

Para a leitura na absorção atómica, foi necessário traçar duas retas de calibração, uma para cada elemento pretendido, as concentrações foram de 0,6, 1,8, 2,4, 3,6, 4,8 e 6 mg/L para os padrões de ferro e 10, 30, 40, 60, 80 e 100 mg/L para os de alumínio.

Usaram-se os brancos para determinar se existiu contaminações no material, este teve de ser lavado com água acidificada e não água destilada. Em todas as análises de padrões e amostras, foi necessário verter uma gota de cloreto de sódio (NaCl) para diminuir as interferências nas leituras. O equipamento utilizado foi da marca GBC, modelo 904AA.

5.1.2.7. Análise de fertilidade

A análise de fertilidade de fertilidade foi realizada num laboratório externo à Universidade de Aveiro. Foi realizada no laboratório C+E Analítica, SL, sito em Sevilha, Espanha. Enviou-se aproximadamente 200 g de solo (SD1 e SD2), as análises realizadas pelo laboratório são o pH, condutividade eléctrica, teor de matéria orgânica, nutrientes e análise de textura pela classificação do Departamento de Agricultura dos Estados Unidos (*U.S.D.A. - United States Department of Agriculture*).

5.1.2.8. Quantificação de pseudo-total de elementos

Tal como a análise de fertilidade, outra porção de aproximadamente 10 g foi enviada para um laboratório externo à Universidade de Aveiro (AcmeLabs – Bureau Veritas, sito no Canadá), a análise do conteúdo pseudo-total é realizada através da extração ao solo com *aqua régia*.

Os detalhes acerca desta extração, bem como os limites de deteção estão descritos no tópico acerca das extrações simples realizadas no solo (Parte III).

5.1.3. Caracterização dos materiais de adição ao solo

O material granulado como referido anteriormente, foi produzido previamente à realização desta dissertação. A cinza volante provém do sistema de despoeiramento do efluente da caldeira de biomassa florestal residual, nas instalações da *Navigator*, sita no distrito de Setúbal. É uma empresa de produção de pasta e de papel, e utiliza os resíduos da biomassa florestal residual utilizada no processo de produção de pasta de papel, para a produção de energia. De igual modo, as lamas utilizadas (biológicas) provém da estação de tratamento de águas residuais (ETAR) das mesmas instalações.

Como o foco desta dissertação não é o processo de granulação/produção de grânulos, apenas serão abordadas algumas características mais relevantes, como o pH, condutividade elétrica, cloretos e análise elementar dos grânulos.

5.1.3.1. pH, condutividade elétrica e cloretos

Realizou-se uma lixiviação de acordo com a norma europeia EN 12457-2, de 2002. É pesado 50 g (base seca) de material para um frasco de 1 L de capacidade e adicionado 500 ml de água destilada. A extração é realizada numa proporção de 1:10 (m/V). A mistura é deixada a agitar durante 24 h, num agitador orbital.

Findas as 24 h a leitura do pH é realizada diretamente, e em seguida a mistura é filtrada a 0,45 µm. No filtrado é então analisada a condutividade elétrica e em seguida os cloretos pelo método descrito nos tópicos correspondentes da caracterização inicial do solo.

O aparelho utilizado para a medição do pH é da marca JENWAY, modelo 3510, com a calibração realizada em três pontos (tampão de pH 4, 7 e 10), na condutividade elétrica é utilizado o *consort C861 multi-parameter analyser*, calibrado com 1 ponto (1413 µS/cm) e por fim para os cloretos é utilizado o *Denver Instrument Model 25*, o eletrodo seletivo de ião cloro é da *Consort* de estado sólido, selado, cujo eletrólito é de KNO₃.

5.1.3.2. Total de elementos

O total de elementos foi analisado por fluorescência de Raio-X (FRX). Recolheu-se uma amostra de grânulos representativa (200 g), foram secos a 101 ± 1 °C e posteriormente moídos. Foi preparado um *pellet* da forma *standard* para a análise de FRX com as partículas moídas com cinco gotas de álcool polivinílico. Após a secagem o *pellet* foi analisado por FRX.

5.1.3.3. Poder neutralizante

O poder neutralizante ou valor neutralizante (N_v) é determinado pela norma europeia EN 12945:2008. Foi utilizado o método B da norma, pois os grânulos, são um material resultante da combustão de biomassa e contém menos de 3% de pentóxido de fósforo (P_2O_5).

O método consiste em ferver durante 10 min, 0,5g de amostra seca previamente a 105 °C, em 35 mL de ácido clorídrico (HCl), de concentração conhecida (*standard*), posteriormente a solução é diluída em água e adicionado peróxido de hidrogénio.

A solução é então filtrada a 0,45 µm e titulada com hidróxido de sódio (NaOH) *standard*. O ponto de viragem da solução é atingido quando o pH estabilizar, pelo menos durante um minuto nos $4,8 \pm 0,05$. A fórmula para determinar o valor neutralizante (tal e qual), é descrita pela equação 19.

$$N_{ar} = \frac{\left(\frac{0,05 \times (M_1 \times V_1 - M_2 \times V_2) \times 100}{m} \right) m_s}{m_h} \quad (\text{equação 19})$$

Sendo:

Nar – Valor neutralizante (tal e qual), em equivalentes de carbonato de cálcio ($CaCO_3$);

M1 – Título de HCl (mol/l);

V1 – Volume de HCl da solução *standard* (ml);

M2 – Título de NaOH (mol/l);

V2 – Volume de NaOH de solução *standard* (ml);

m – massa da alíquota de amostra utilizada (g);

m_s – massa de amostra seca;

m_h – massa de amostra húmida.

Foi determinado o poder neutralizante dos grânulos com o teor de 10% e 30% de lama e do corretivo alcalino comercial ($CaCO_3$). O aparelho utilizado para a leitura do pH é da marca JENWAY, modelo 3510, com a calibração realizada em três pontos (tampão de pH 4, 7 e 10).

5.2. Parte II

A fase dois decorreu com os três ensaios consecutivos, o ensaio de incubação em vasos, a primeira e a segunda bateria de ensaios em colunas. O principal objetivo do ensaio de incubação em vasos

foi perceber se os vários tratamentos a testar, surtiam o efeito pretendido no solo e obter alguns resultados preliminares que sustentassem a hipótese de avançar para os ensaios em coluna.

Na primeira bateria de ensaios em coluna (série 1) testou-se a relação solo mais o tratamento com várias dosagens de aplicação e na segunda bateria de ensaios em coluna (série 2), a dose aplicada foi mantida constante e fez-se variar a composição dos tratamentos.

Os parâmetros monitorizados, foram medidos na solução do solo (*pore water*).

Nesta secção, numa fase inicial é descrita a montagem da experiência, em que condições decorreram os ensaios. Posteriormente é descrita a forma como é extraída a solução do solo e os parâmetros monitorizados.

A Tabela 3 apresenta os vários parâmetros avaliados ao longo da segunda fase.

Tabela 3 – Parâmetros avaliados na fase II.

Parâmetro	Ensaio em potes	Ensaio em coluna		Norma/método
		Série 1	Série 2	
pH	X	X	X	Leitura direta
CE	X	X	X	Leitura direta
Cloretos	X	X	X	Método 9212 EPA
Análise elementar (1)	-	X	X	ICP-MS
DOC	-	-	X	NPOC

(1) – Análise realizada no Departamento de Geologia, da Universidade de Aveiro

5.2.1. Ensaio de incubação em vasos

Como ensaio de incubação pressupõe um teste simples e rápido de executar, optou-se por realizar em vasos, ligeiramente afunilados e com um diâmetro aproximado de 125 mm. O sistema caracteriza-se por ser um sistema semifechado (Figura 4B), os únicos pontos de perda de água são pelo amostrador (recolhas) e por evaporação.

A experiência operou com uma série de vinte e quatro vasos (Figura 4C), sendo executado os tratamentos com três réplicas cada.

Os tratamentos utilizados nesta experiência, apresentam um teor de 30% de lamas biológicas, variando apenas a dose de aplicação e a forma como o tratamento é aplicado no solo (Figura 4A).

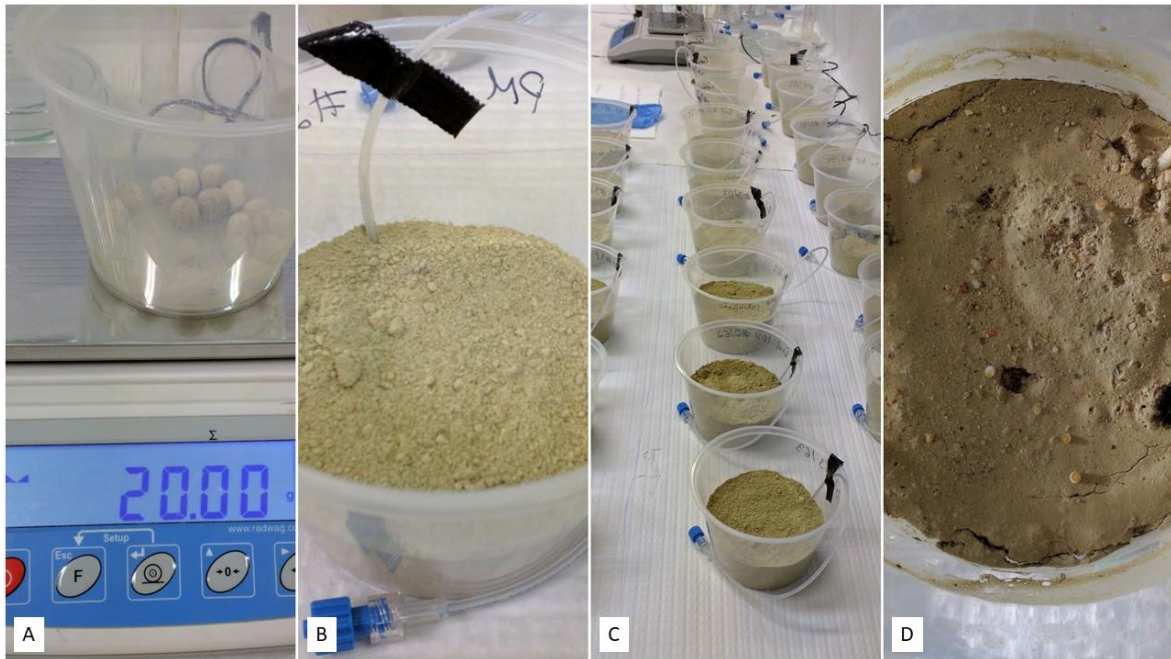


Figura 4 - A) Pesagem do material de adição. B) Vaso, com a mistura do material de adição com solo e o amostrador. C) Série de vasos antes da experiência. D) Vaso com o solo irrigado, após alguns dias.

A Tabela 4 apresenta um resumo dos tratamentos utilizados e a nomenclatura utilizada para diferenciar os tratamentos.

Tabela 4 - Resumo dos tratamentos utilizados e nomenclatura, testes de incubação

Tratamento	Vaso	Notas	Nomenclatura
Branco	A1, A2 e A3	-	Branco
Grânulo inteiro, dose 5%	B1, B2 e B3	Pré humedecido	GI5%
Grânulo inteiro, dose 10%	C1, C2 e C3	Pré humedecido	GI10%
Grânulo desfeito, dose 5%	D1, D2 e D3	Pré humedecido	GD5%
Grânulo desfeito, dose 10%	E1, E2 e E3	Pré humedecido	GD10%
Pré mistura, dose 5%	F1, F2 e F3	Pré humedecido	PM5%
Pré mistura, dose 10%	G1, G2 e G3	Pré humedecido	PM10%
Grânulo inteiro, dose 10%, tal e qual	H1, H2 e H3	Tal e qual	GI10%, s

Utilizou-se 200 g do solo SD2 em cada réplica. Todos os tratamentos foram adicionados ao solo húmidos, à exceção do último, que foi adicionado na forma tal e qual de forma a averiguar a diferença de reatividade dos grânulos húmidos.

As pré-misturas é o resultado da carbonatação sem o processo de granulação, ou seja, a composição será idêntica aos grânulos, mas a granulometria é muito variável e de material não consolidado.

O ensaio preliminar decorreu ao longo de 31 dias corridos, com a humidade do solo mantida a 70% da capacidade de retenção (Figura 4D). De forma a manter a humidade no solo, os vasos eram

pesados a cada 2 dias e nas recolhas, sendo que, a humidade perdida era determinada pela diferença da massa em relação à massa inicial de referência (base húmida), sendo adicionada a água com base na diferença de massa.

As recolhas foram executadas num regime previamente definido, optando-se por realizar temporalmente mais próximas no início, ficando mais desfasadas no fim do ensaio e decorreram nos dias 1, 2, 3, 7, 10, 14, 16, 24 e 31. Assim foi possível obter uma evolução mais natural dos parâmetros avaliados (pH, CE e Cloretos).

Realizou-se ainda, um teste adicional ao fim dos 31 dias, provocando um stress hídrico no sistema até ao dia 73 para averiguar a recuperação do sistema a este tipo de stress.

5.2.2. Ensaio de incubação em coluna

Pelos resultados dos ensaios de incubação em vasos, foi evidente que existiram dois parâmetros que contribuíram para o sucesso do ensaio, sendo a dose de aplicação e a constituição dos materiais. Então realizaram-se as duas baterias de ensaios em coluna: série 1 e série 2.

Na série 1 aplicou-se apenas o grânulo inteiro (30% de lamas), comparativamente ao solo tal e qual e a um corretivo alcalinizante comercial, utilizado para a calagem do solo (carbonato de cálcio), fazendo variar apenas a dose de aplicação. Todos os tratamentos foram testados em triplicado, totalizando 15 colunas.

Consequentemente na série 2, realizou-se o ensaio com a dose constante, mais baixa e aplicou-se os vários tratamentos utilizados no ensaio de incubação, mas inserindo os tratamentos com diferentes teores de lamas (10% e 30%). Todos os tratamentos foram testados em triplicado, totalizando 24 colunas.

5.2.2.1. Série 1

Na série 1 utilizaram-se 15 provetas de 1L de capacidade (nomeadas de colunas ao longo do restante trabalho), mediante os resultados da densidade aparente do solo, definiu-se o volume ocupado por 1 kg de solo (cerca de 760 ml) e o perfil de solo foi dividido em três estratos que se denominam de perfil superior, perfil intermédio e perfil inferior, ver Figura 5. O volume ocupado corresponde a uma altura de solo aproximada de 30 cm. O solo utilizado nesta experiência foi o SD1.

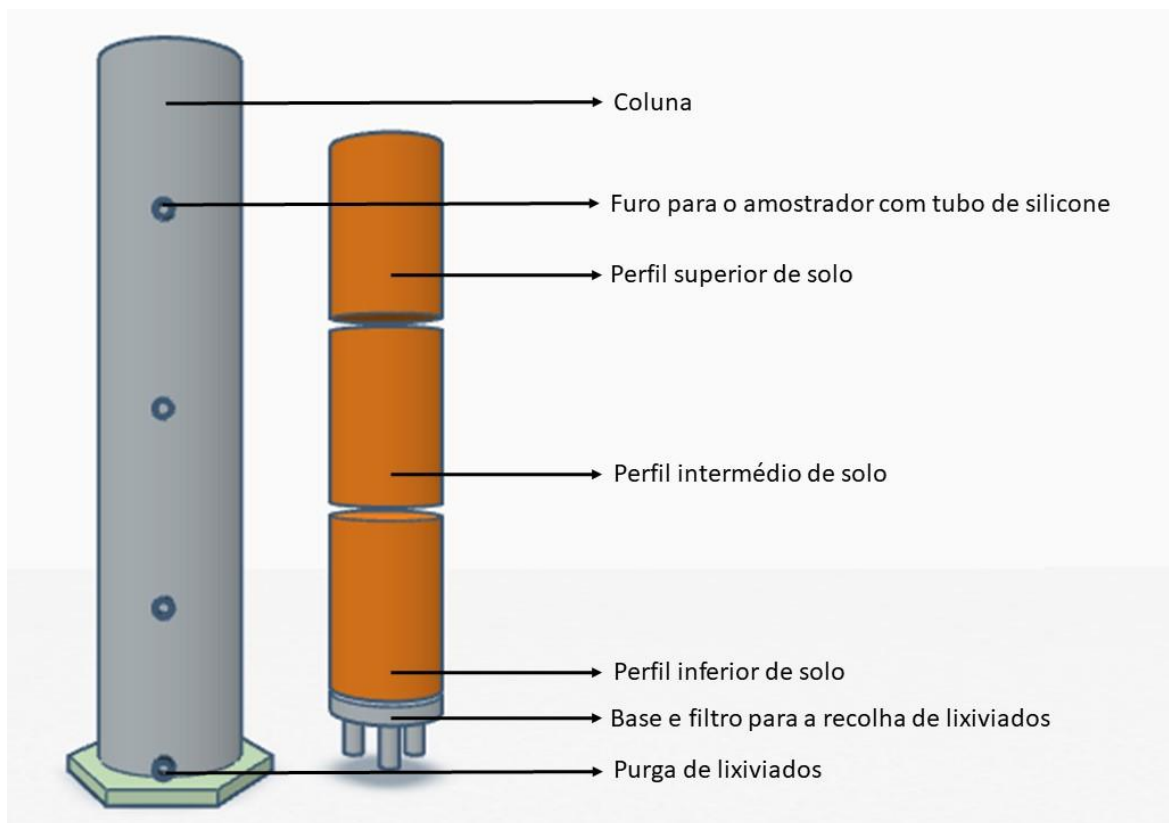


Figura 5 – Esquema de montagem das colunas, série 1.

No centro de cada perfil, a proveta foi perfurada com um diâmetro superior ao diâmetro dos amostradores, assim os amostradores poderiam ser colocados em secções de tubo de silicone e inseridos nos furos (Figura 6), evitando a perda de água pelos furos e caso existisse algum problema com o amostrador, seria fácil a sua substituição.

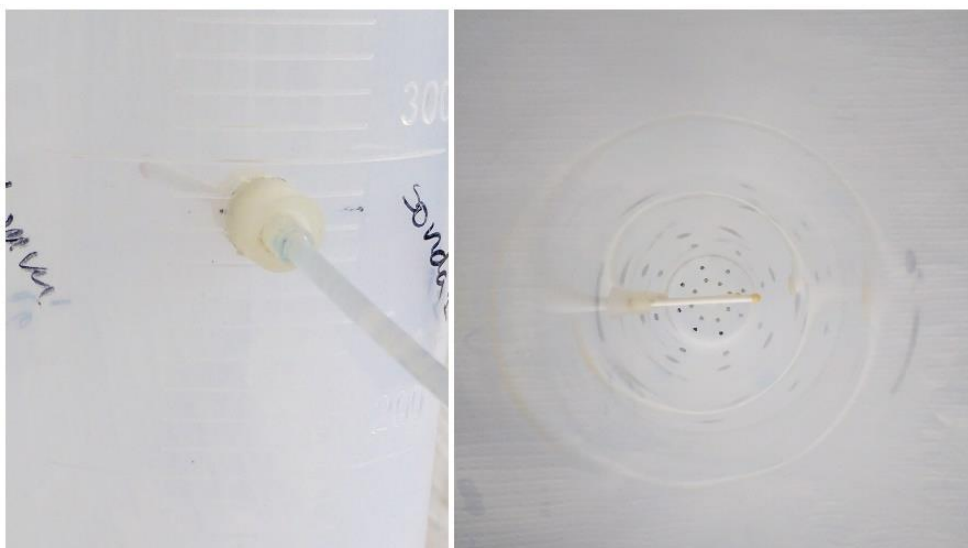


Figura 6 – Esquerda, amostrador dentro da secção em silicone, de forma a vedar. Direita, interior da proveta, com a membrana do amostrador exposta.

Inicialmente, nesta série, estava planeado realizar as recolhas dos lixiviados, contudo os materiais utilizados para a base que serviam de suporte e filtro do solo (Figura 7), absorveram o ácido de lavagem (HNO_3 , 10%), então todos os resultados e recolhas dos lixiviados foram descartados, pois as amostras que entraram em contacto com a base ficaram ácidas.



Figura 7 – Base da proveta que serve de suporte ao solo e filtro de lixiviados.

Os tratamentos aplicados ao solo nesta série encontram-se descritos na Tabela 5, bem como a nomenclatura utilizada, aqui, os tratamentos foram adicionados na forma tal e qual.

O corretivo alcalinizante apresenta uma dose de aplicação mais baixa comparativamente aos grânulos, pois o poder neutralizante do corretivo alcalinizante é cerca de três vezes superior em relação ao grânulo inteiro com um teor de 30% de lamas, então a massa aplicada no solo foi cerca de três vezes menor.

Fez-se esta equivalência em massa de forma a tentar simular condições idênticas de forma a poder comparar a eficiência dos dois tipos de tratamento na correção do pH.

Tabela 5 – Resumo dos tratamentos utilizados e nomenclatura. Ensaio de incubação em colunas, série 1.

Tratamento	Coluna	Aplicação	Nomenclatura
Branco	A, B e C	-	Branco
Grânulo inteiro, dose 5%	D, E e F	Tal e qual	GI5%
Grânulo inteiro, dose 10%	G, H e I	Tal e qual	GI10%
Corretivo alcalino, dose de 1.7%	J, L e M	Tal e qual	CA5%
Corretivo alcalino, dose de 3.4%	N, O e P	Tal e qual	CA10%

O ensaio decorreu ao longo de 66 dias corridos, com a humidade do solo mantida a 70% da capacidade de retenção.

Como não se determinou a capacidade de retenção da mistura de solo e corretivo alcalino, utilizou-se a mesma capacidade de retenção que o solo sem tratamento, ou seja, a mesma capacidade de retenção que Branco.

As recolhas foram executadas num regime previamente definido, à semelhança do que foi realizado no ensaio preliminar, optou-se por realizar temporalmente as recolhas mais próximas no início, ficando mais desfasadas no fim do ensaio e decorreram nos dias 1, 2, 3, 7, 10, 14, 17, 21, 24, 28, 31, 36, 43, 50 e 66. Assim foi possível obter pontos de recolha suficientes e num espaço temporal mais alargado com a humidade constante no solo a 70%.

A análise elementar da solução de solo, foi realizada nos dias 2 e 31, não se realizou ao fim dos 66 dias, pois não existiram variações significativas entre o dia 31 e 66.

A Figura 8 representa o resultado final após a montagem do sistema, as colunas foram isoladas com papel de alumínio para isolar da luz solar e evitar choques térmicos.

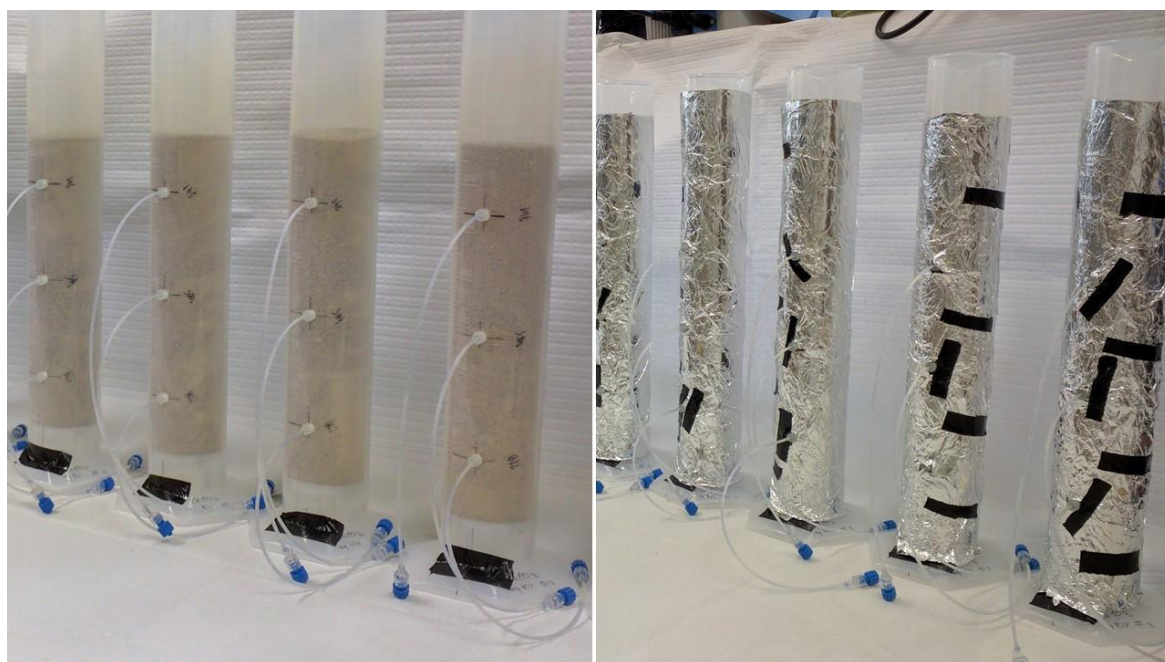


Figura 8 – Esquerda, colunas após enchimento, previamente à adição de água. Direita, colunas após a adição de água, envoltas em papel de alumínio.

5.2.2.2. Série 2

A série 2 operou de forma similar à série 1, contudo, em vez de 15 colunas usaram-se 24, sendo então testado um conjunto mais alargado de tratamentos.

A quantidade de solo foi a mesma utilizada em cada coluna (1 kg), ocupando o volume correspondente a uma altura aproximada de 30 cm. Como um dos focos desta série foi a recolha

de lixiviados, optou-se para reduzir o número de estratos (denominados de perfil superior e perfil inferior) para dois (Figura 9). O amostrador foi colocado no centro de cada perfil e o solo utilizado foi o SD2.

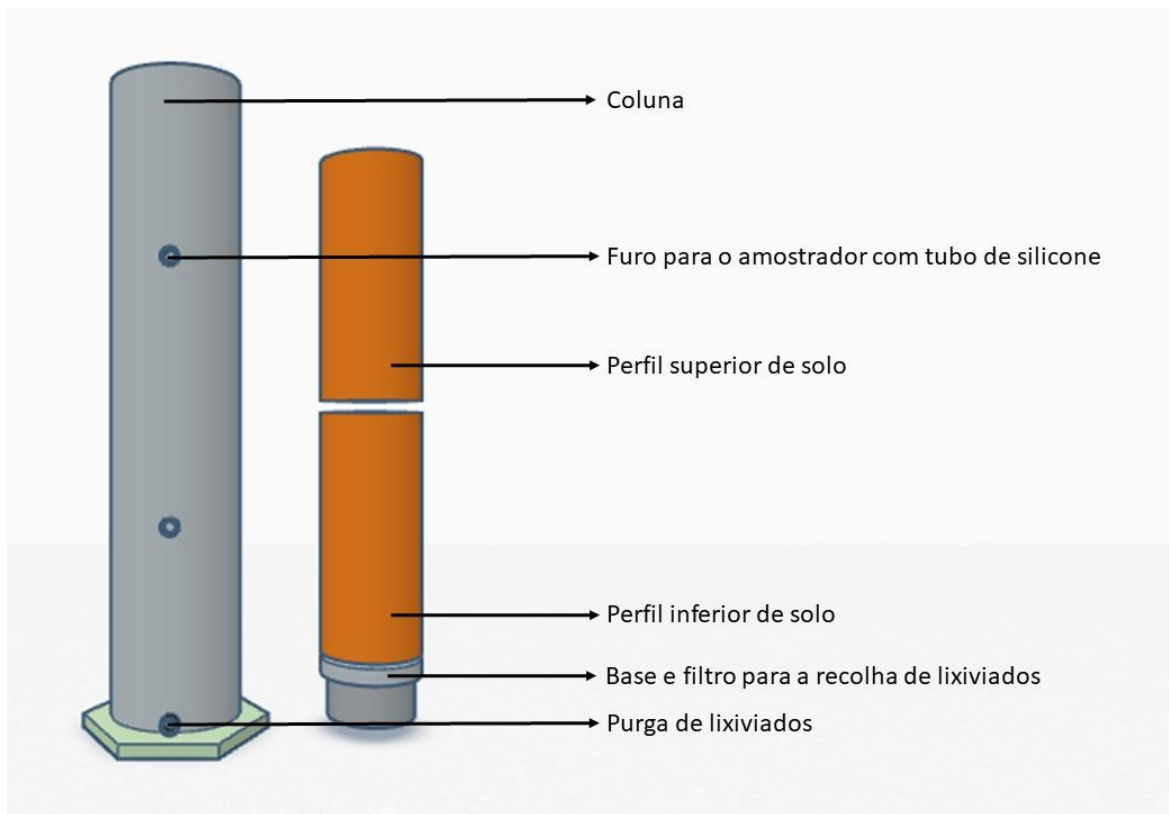


Figura 9 – Esquema de montagem das colunas, série 2.

O sistema de recolha de lixiviados é idêntico ao planeado inicialmente, contudo utilizou-se materiais diferentes com o intuito de utilizar materiais que não contaminassem as amostras, nomeadamente teflon para a base, nylon para a malha de retenção de solo e secções de tubo PVC para suportar a base (Figura 10). O volume ocupado na coluna por este sistema é de aproximadamente 100 ml. Os lixiviados foram recolhidos através de uma seringa e posteriormente filtrados a 0,45µm.

Como o solo SD2, apresenta uma granulometria mais fina, optou-se por utilizar também um filtro de papel no topo da rede nylon, para evitar perdas de solo e que as partículas não ficassem a reagir com os lixiviados.

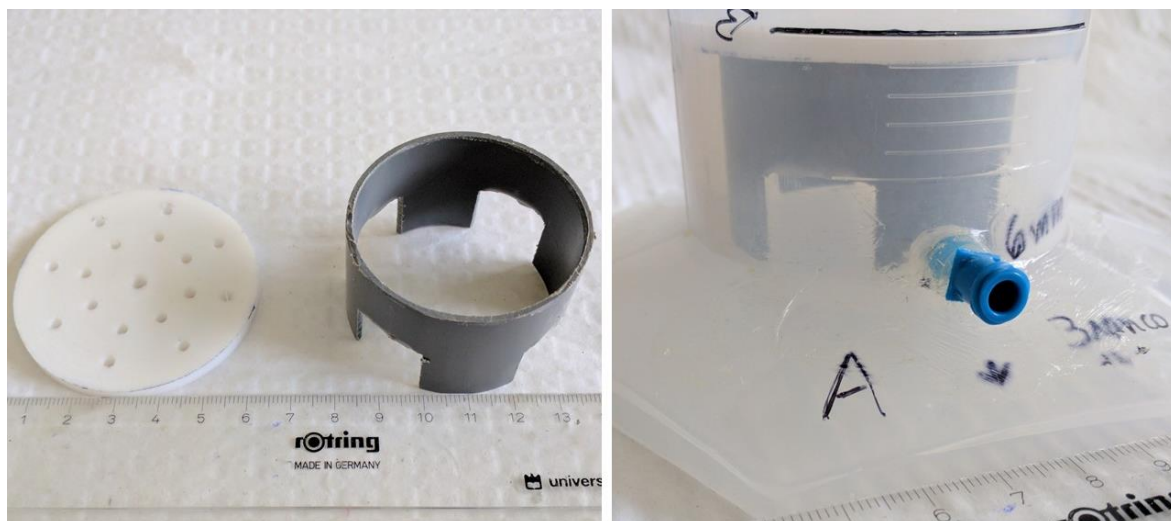


Figura 10 – Sistema de recolha de lixiviados, à esquerda a base e o suporte. À direita, base da coluna com o sistema de recolha.

Os tratamentos aplicados ao solo nesta série encontram-se descritos na Tabela 6, bem como a nomenclatura utilizada, ao contrário da série 1, os tratamentos foram humedecidos previamente à aplicação no solo, com a exceção do corretivo alcalinizante.

Tabela 6 - Resumo dos tratamentos utilizados e nomenclatura. Ensaio em coluna, série 2.

Tratamento	Coluna	Aplicação	Nomenclatura
Branco	A, B e C	-	Branco
Grânulo inteiro, 10% lamas	D, E e F	Pré humedecido	GI10
Grânulo inteiro, 30% lamas	G, H e I	Pré humedecido	GI30
Grânulo desfeito, 10% lamas	J, L e M	Pré humedecido	GD10
Grânulo desfeito, 30% lamas	N, O e P	Pré humedecido	GD30
Pré mistura, 10% lamas	Q, R e S	Pré humedecido	PM10
Pré mistura, 10% lamas	T, U e V	Pré humedecido	PM30
Corretivo alcalino, dose de 1.3%	X, Y e Z	Tal e qual	CA

Tal como na série 1, fez-se a equivalência em termos de poder de neutralização, utilizando a massa para o corretivo alcalino, como o grânulo com um teor de 10% de lamas apresenta um valor neutralizante mais baixo relativamente ao grânulo com um teor de 30% de lamas (aproximadamente 4 vezes menor), a quantidade equivalente em massa é menor, por sua vez a dose de aplicação foi menor.

A experiência iniciou com o solo saturado, ou seja, acima da capacidade de retenção e gradualmente de forma controlada, baixou-se a humidade do solo para aproximadamente 70% da

capacidade de retenção, até ao dia 22. A quantidade de água no sistema foi controlada através da determinação da massa, a cada dois dias, antes e depois de cada recolha.

No entanto, o planeado seria manter o sistema a 70% da capacidade de retenção, mas o solo SD2 apresentando características argilosas, o solo compactou e ficou acima da capacidade de retenção (saturado). Este solo, tendo estas características a mobilidade gravítica da água adicionada ao solo foi lenta, o que criou condições operacionais diferentes do planeado, estando o sistema a operar em condições redutoras, ou seja, na ausência de oxigénio.

Foi determinada a capacidade de retenção da mistura de solo com o grânulo inteiro (com um teor de 10% e 30% lamas), então utilizou-se a mesma capacidade de retenção para o grânulo desfeito. Por sua vez, no corretivo alcalino, utilizou-se a mesma capacidade de retenção que o solo sem tratamento.

O período de execução da experiência foi de 29 dias corridos, cujas amostragens decorreram nos dias 1, 2, 3, 8, 15, 22 e 29. A frequência das recolhas é mais alargada a partir do dia 3, devido à quantidade de amostras a analisar.

A Figura 11 representa o resultado final após a montagem do sistema, as colunas foram isoladas com papel de alumínio para isolar da luz solar e evitar choques térmicos.

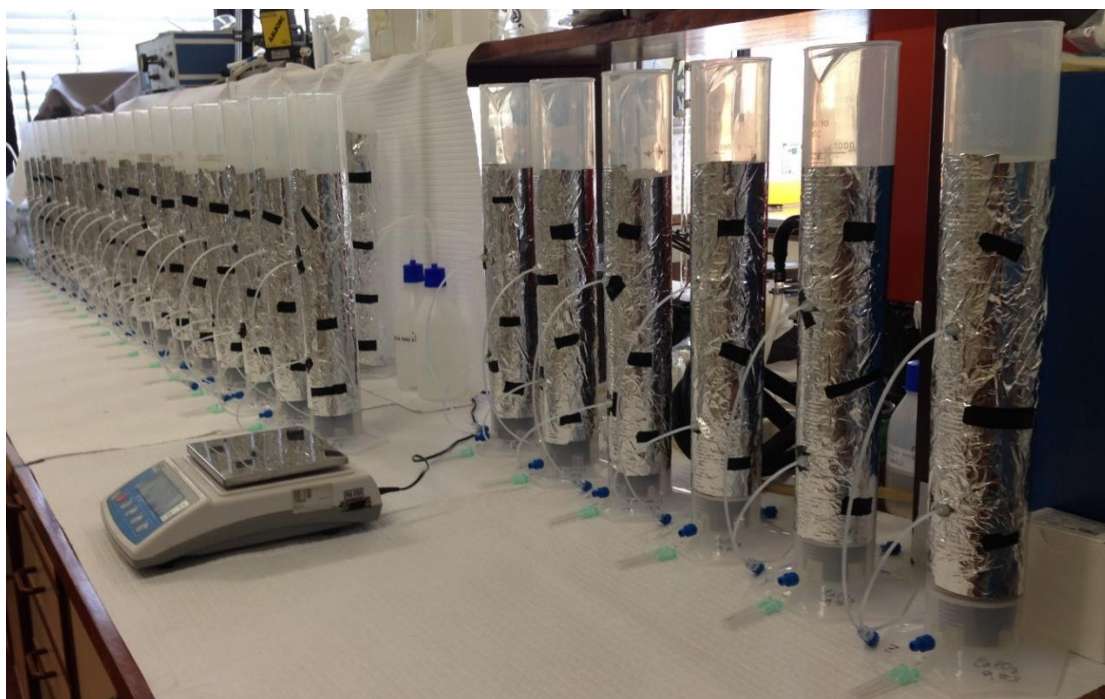


Figura 11 – Montagem final, série 1.

Devido à compactação do solo e consequente saturação do sistema, após 48h, existiu a criação de vazio na zona inferior da membrana do amostrador (Figura 12), fazendo com que não fosse possível recolher solução do solo suficiente para se realizarem análises por ICP-MS, bem como DOC.

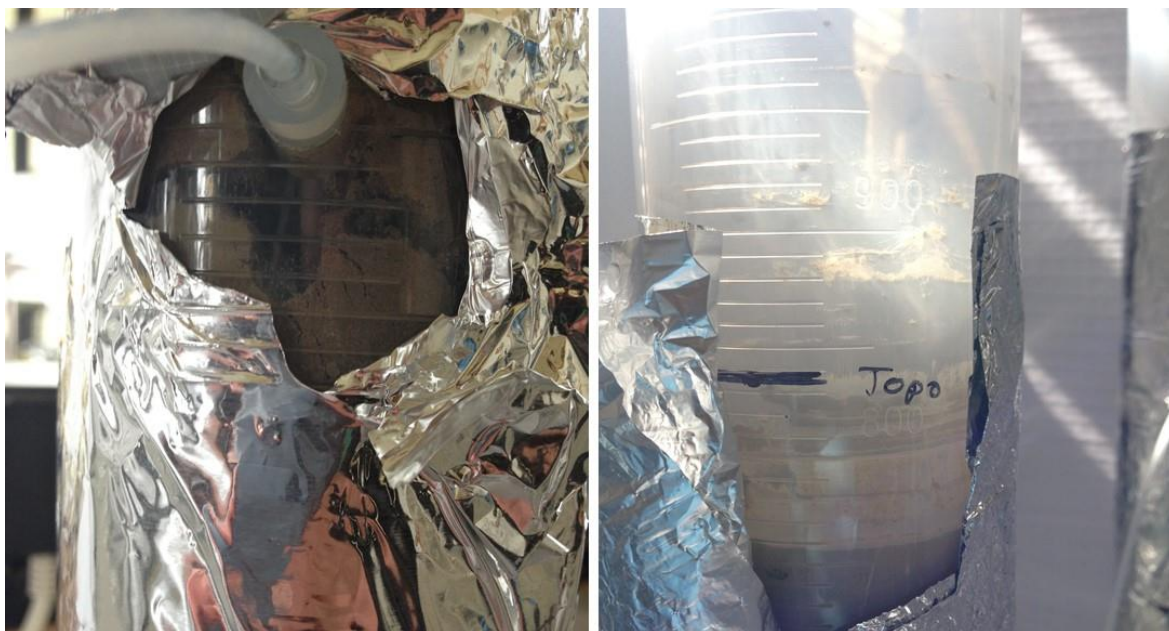


Figura 12 – Dia 2, à esquerda vazio na parte inferior da membrana do amostrador. À direita, diferença entre o volume ocupado pelo solo seco e saturado.

Então os amostradores foram retirados, o solo foi compactado de forma a eliminar os vazios e os amostradores foram colocados novamente, então, realizou-se a recolha no terceiro dia para a análise por ICP-MS, DOC. A análise dos lixiviados também foi realizada nas 72h, para efeitos de comparação.

5.2.3.Extração da solução do solo

Para a extração da solução de solo utilizou-se amostradores da *Rhizosphere*, o modelo *Rhizon Flex*. O amostrador é constituído por uma membrana com um comprimento de 50 mm (Figura 13, B), cujo tamanho do poro varia entre 0,12 e 0,18 μm , a membrana é acoplada a um capilar de nylon, em que este é revestido por um tubo de PVC flexível de 300 mm.

A jusante do tubo é possível enroscar uma agulha ou seringa diretamente (Figura 13, C). Em todas as experiências realizadas com os amostradores a recolha foi realizada recorrendo a uma agulha acoplada no amostrador e tubos de vácuo de 9 mL (Figura 13, D) (a agulha tem a função de perfurar a membrana de borracha do tubo de recolha).

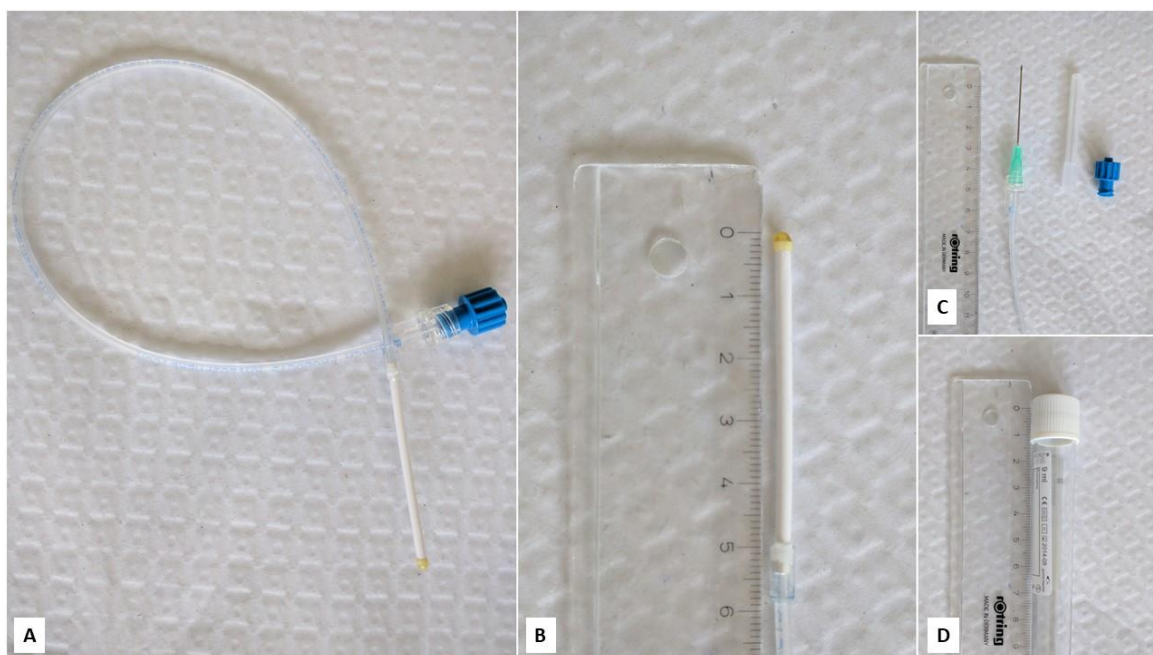


Figura 13 - Amostrador "Rhizon flex". B) Membrana do amostrador. C) Agulha enroscada no tubo flexível de PVC. D) Tubo de recolha sob vácuo.

O amostrador tem um volume inutilizável de cerca de 0,4 ml e as condições de operação variam entre os 0 e os 50 °C. Estes amostradores são comumente utilizados para a recolha da solução de solo para posterior análise de elementos, gases dissolvidos e carbono orgânico dissolvido (DOC - *Dissolved Organic Carbon*).

5.2.4. pH, condutividade elétrica e cloretos

As medições destes parâmetros foram transversais a todos os ensaios realizados na fase dois. O pH foi determinado diretamente na solução do solo, na sua forma tal e qual, recorrendo a um eletrodo de epóxi. No ensaio de incubação e na série 1, foi utilizado o aparelho da *Denver Instruments Model 25*, com dois pontos de calibração (tampão de pH 4 e 7).

Por sua vez, na série 2, devido à quantidade de amostras ser numerosa, utilizou-se o aparelho da marca JENWAY, modelo 3510, com a calibração realizada em três pontos (*tampão* de pH 4, 7 e 10), pois a estabilização era obtida mais rapidamente.

A condutividade elétrica foi determinada diretamente na solução do solo através de um eletrodo de condutividade e o aparelho utilizado é da marca *Consort C861 multi-parameter analyser*, calibrado com 1 ponto (1413 $\mu\text{S}/\text{cm}$), o eletrodo utilizado é da *Consort*, cuja composição é de grafite, com dois polos.

A ordem das leituras é primeiro o pH, seguidamente a condutividade e por fim os cloretos, pois é uma análise destrutiva, devido à necessidade de se adicionar a solução de ajuste de força iónica às amostras.

O procedimento é o mesmo descrito no tópico Cloretos, da caracterização inicial ao solo. Para a quantificação de cloretos recorreu-se à determinação através de um eléctrodo seletivo do ião cloro (Cl^-), utilizando um aparelho da *Denver Instruments Model 25*.

5.2.5. Análise de elementos por ICP-MS

A análise de elementos presentes no solo foi realizada no laboratório do departamento de geologia da Universidade de Aveiro, num espectrómetro de massa com fonte indutiva de plasma (*ICP-MS - Inductively coupled plasma mass spectrometry*). É um instrumento que permite realizar leituras com limites de deteção baixos e ao mesmo tempo trabalhar com amplas gamas de concentração dos vários elementos a analisar, comparativamente a outras técnicas que exigem mais tempo e recursos. O instrumento é da marca *Agilent*, modelo 7700.

Os limites de deteção para as análises realizadas nos ensaios de incubação em coluna, série 1 são: Li (0,612 µg/L), Be (0,284 µg/L), Na (0,043 mg/L), Mg (0,003 mg/L), Al (4,948 µg/L), P (14,305 µg/L), K (0,072 mg/L), Ca (0,017 mg/L), V (0,155 µg/L), Cr (0,182 µg/L), Mn (0,260 µg/L), Fe (9,969 µg/L), Co (0,125 µg/L), Ni (0,279 µg/L), Cu (0,361 µg/L), Zn (2,065 µg/L), As (0,714 µg/L), Mo (0,589 µg/L), Ag (0,013 µg/L), Cd (0,139 µg/L), Sn (0,178 µg/L), Sb (0,014 µg/L), Ba (0,409 µg/L), W (0,104 µg/L), Tl (0,155 µg/L), Pb (0,874 µg/L), Bi (0,162 µg/L) e Th (0,117 µg/L).

Nas análises relativas à série 2, os limites de deteção são: Li (6 µg/L), Be (1 µg/L), Na (0,4 mg/L), Mg (0,03 mg/L), Al (14 µg/L), P (149 µg/L), K (0,7 mg/L), Ca (0,2 mg/L), V (1,6 µg/L), Cr (1,8 µg/L), Mn (0,596 µg/L), Fe (11 µg/L), Co (1,3 µg/L), Ni (7 µg/L), Cu (8 µg/L), Zn (20 µg/L), As (10 µg/L), Mo (1 µg/L), Ag (2 µg/L), Cd (1,4 µg/L), Sn (1,8 µg/L), Sb (0,1 µg/L), Ba (4,1 µg/L), W (1 µg/L), Tl (1,6 µg/L), Pb (5 µg/L), Bi (1,9 µg/L) e Th (1,2 µg/L).

5.2.6. Carbono orgânico dissolvido

Analisou-se o carbono orgânico dissolvido (*DOC – dissolved organic carbon*), de forma a obter uma razão do incremento de matéria orgânica que os tratamentos testados poderiam ceder ao solo. Utilizaram-se as amostras do dia três do segundo ensaio em coluna.

Para a leitura do DOC, utilizou-se o método NPOC (*non-purgeable organic carbon*).

O método pode ser aplicado de várias formas, mas o aparelho utilizado é da marca *Analytikjena*, modelo N/C®3100, cujo método realiza a oxidação catalítica a alta temperatura.

A calibração é realizada periodicamente, mediante as recomendações do fabricante, e a calibração pode ser realizada com várias retas a várias gamas de concentração, também estas recomendadas pelo fabricante.

A análise é realizada automaticamente, o equipamento realiza a purga da amostra com azoto, durante 300 s, removendo assim a parte inorgânica, de seguida retira alíquotas de 0,500 ml de amostra, sendo esta queimada a 750 °C, o gás resultante da combustão (CO₂) é então quantificado. O *software* do aparelho, nas definições padrão aplica uma restrição de forma a melhorar a qualidade dos resultados, na mesma amostra as leituras só poderão ser replicadas no mínimo três vezes e no máximo cinco, o parâmetro que determina o número de leituras é o coeficiente de variação, sendo de 2%.

5.3. Parte III

Na literatura existem vários métodos para quantificar um determinado elemento no solo, os mais comuns podem ser divididos em dois tipos, sendo os métodos de extração simples e sequenciais, abordados no trabalho de alguns autores (Briki, Ji, Li, Ding, & Gao, 2015; Jackson & Alloway, 1991; Kim et al., 2015; J. S. Rieuwerts et al., 2014; J. S. Rieuwerts, Ashmore, Farago, & Thornton, 2006b; J. Rieuwerts, Thornton, Farago, & Ashmore, 1998; Rodrigues et al., 2010; Römkens et al., 2009).

Parece existir um consenso entre os vários autores citados acima, que os elementos podem ser quantificados em três frações. O conteúdo que está **diretamente disponível na solução do solo**, que está em equilíbrio químico com o **conteúdo reativo** sob a forma de processos de adsorção/sorção precipitação/dissolução, por sua vez o **conteúdo inerte**, incorporado na matriz cristalina do solo (Rodrigues et al., 2010; Römkens et al., 2009).

Para a determinação do conteúdo de elementos nas três frações descritas, existem três métodos que são comuns na literatura.

Para o conteúdo disponível, pode ser realizada uma extração com Cloreto de Cálcio (CaCl₂), que é um sal relativamente fraco e um bom indicador do conteúdo biodisponível (Jackson & Alloway, 1991; Rodrigues et al., 2010; Römkens et al., 2009).

A determinação do conteúdo reativo pode ser realizada através de uma extração com Ácido Nítrico (HNO₃), esta extração simples é a mais utilizada para determinação da fração reativa dos elementos no solo, pois não dissolve na totalidade a matéria orgânica presente no solo e ao mesmo tempo consegue dissolver óxidos amorfos de Fe e Al, replicando o que acontece no solo em condições de pH ácido (Rodrigues et al., 2010; Römkens et al., 2009).

Por último a análise do conteúdo pseudo-total no solo, utilizando *aqua régia* (mistura de HNO_3 com HCl), é denominado como pseudo-total, pois não extrai a fração de metais associados aos silicatos (Rodrigues et al., 2010).

Realizaram-se então as extrações no solo à série, dos ensaios em coluna.

O solo retirado das colunas, por perfil, foi colocado a secar ao ar (temperatura ambiente). O procedimento é o mesmo descrito no processamento e armazenamento do solo.

Ao fim dos 7 dias, após a secagem do solo, retiraram-se os grânulos inteiros do solo, no entanto devido a dificuldade em separar os grânulos desfeitos e as pré-misturas, estes foram moídos em conjunto com o solo, recorrendo a um almofariz.

Os ensaios em colunas, funcionaram com conjuntos de três réplicas, relativamente a cada tratamento, então não foi necessário replicar novamente cada extração realizada. No entanto em cada extração foram adicionados dois brancos, de forma a identificar possíveis contaminantes.

Para a determinação do **conteúdo disponível**, procedeu-se à extração com uma solução de CaCl_2 , de 0,01 mol/L. Pesou-se aproximadamente 3 g de solo relativo a cada perfil e adicionou-se o CaCl_2 , com uma proporção de 1:10 (m/V), em tubos de centrífuga. Em seguida os tubos foram colocados num agitador rotativo (*end-over-end*), durante 2 horas, à temperatura ambiente. Posteriormente, as misturas foram centrifugadas a 3000 rpm durante 10 min e filtradas a 0,45 μm . Os extratos foram acidificados com HNO_3 (5M).

A extração relativa ao **conteúdo reativo**, realizou-se com HNO_3 , de 0,43M. Pesou-se 5 g de solo, relativo a cada perfil, para frascos de plástico e adicionou-se o extratante com uma proporção de 1:10 (m/V). Foi adicionado 0,20 ml de HNO_3 (5M) em função do teor de CaCO_3 presente nas amostras. As misturas, foram agitadas durante 2h e posteriormente filtradas a 0,45 μm . Como o HNO_3 tem um pH baixo, não foi necessário acidificar as amostras.

Os extratos relativos ao conteúdo disponível e reativo, foram então analisados por ICP-MS, no mesmo local das análises realizadas à solução do solo.

A determinação do conteúdo **pseudo-total**, foi realizada num laboratório externo à Universidade de Aveiro (AcmeLabs – Bureau Veritas). As amostras de solo, foram enviadas tal e qual, e o laboratório procedeu digestão do solo com *aqua régia* e em seguida à leitura dos extratos por ICP-MS.

Nas análises por ICP-MS relativas ao conteúdo disponível, os limites de deteção são: Li (0,612 $\mu\text{g/L}$), Be (0,1 $\mu\text{g/L}$), Na (0,043 mg/L), Mg (0,003 mg/L), Al (1,4 $\mu\text{g/L}$), P (14,9 $\mu\text{g/L}$), K (0,072 mg/L), Ca (0,017 mg/L), V (0,155 $\mu\text{g/L}$), Cr (0,182 $\mu\text{g/L}$), Mn (0,26 $\mu\text{g/L}$), Fe (1,1 $\mu\text{g/L}$), Co (0,125 $\mu\text{g/L}$), Ni (0,7 $\mu\text{g/L}$), Cu (0,83 $\mu\text{g/L}$), Zn (2,065 $\mu\text{g/L}$), As (1,05 $\mu\text{g/L}$), Mo (0,1 $\mu\text{g/L}$), Ag (0,2 $\mu\text{g/L}$), Cd (0,139 $\mu\text{g/L}$),

Sn (0,18 µg/L), Sb (0,014 µg/L), Ba (0,409 µg/L), W (0,104 µg/L), Tl (0,155 µg/L), Pb (0,5 µg/L), Bi (0,185 µg/L) e Th (0,117 µg/L).

Nas análises por ICP-MS relativas ao conteúdo reativo, os limites de detecção são: Li (6,12 µg/L), Be (1 µg/L), Na (0,43 mg/L), Mg (0,03 mg/L), Al (14 µg/L), P (149 µg/L), K (0,72 mg/L), Ca (0,17 mg/L), V (1,55 µg/L), Cr (1,82 µg/L), Mn (2,6 µg/L), Fe (11 µg/L), Co (1,25 µg/L), Ni (7 µg/L), Cu (8,3 µg/L), Zn (20,65 µg/L), As (10,5 µg/L), Mo (1 µg/L), Ag (2 µg/L), Cd (1,39 µg/L), Sn (1,8 µg/L), Sb (0,14 µg/L), Ba (4,09 µg/L), W (1,04 µg/L), Tl (1,55 µg/L), Pb (5 µg/L), Bi (1,85 µg/L) e Th (1,17 µg/L).

Os limites de detecção das análises por ICP-MS relativos ao conteúdo pseudo-total são: Mo (0,1 mg/kg), Cu (0,1 mg/kg), Pb (0,1 mg/kg), Zn (1 mg/kg), Ag (0,1 mg/kg), Ni (0,1 mg/kg), Co (0,1 mg/kg), Mn (1 mg/kg), Fe (0,01%), As (0,5 mg/kg), Au (0,5 ppb), Th (0,1 mg/kg), Sr (1 mg/kg), Cd (0,1 mg/kg), Sb (0,1 mg/kg), Bi (0,1 mg/kg), V (2 mg/kg), Ca (0,01%), P (0,001%), La (1 mg/kg), Cr (1 mg/kg), Mg (0,01%), Ba (1 mg/kg), Ti (0,001%), B (20 mg/kg), Al (0,01%), Na (0,001%), K (0,01%), W (0,1 mg/kg), Hg (0,01 mg/kg), Sc (0,1 mg/kg), Tl (0,1 mg/kg), S (0,05%), Ga (1 mg/kg), Se (0,5 mg/kg) e Te (0,2 mg/kg).

6. Resultados e discussão

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos, bem como a respetiva discussão. Da mesma forma que no capítulo referente à metodologia deste trabalho, aqui os resultados também são apresentados temporalmente. Primeiro são apresentados os resultados da caracterização física e química dos dois solos e dos materiais processados, seguidamente são apresentados os resultados referentes ao pH, CE e Cloretos, no ensaio de incubação e das séries 1 e 2, sequencialmente, bem como os resultados referentes à análise de elementos na solução do solo. Por fim, é apresentado os resultados relativos às extrações simples, realizadas no solo, posterior ao tratamento, referente à série 2.

6.1. Caracterização do solo

Os solos recolhidos das escombreyras da mina de São Domingos, foram analisados nas suas propriedades físicas e químicas. Com isto foi possível ter uma base de como o solo é constituído e a extensão da contaminação provocada pela atividade mineira e o consequente abandono.

Comparando os solos amostrados na escombreyra da mina de São Domingos, SD1 e SD2 (Figura 14), é possível verificar que os solos são distintos, quer na cor quer na textura. O solo SD1 apresenta um tom castanho escuro com algumas nuances avermelhadas, possivelmente pela presença de hidróxidos de ferro devido a drenagens ácidas. O solo SD2 apresenta um tom cinzento claro.

Quanto à textura, foi possível verificar que o solo SD1 apresenta partículas com maiores dimensões do que o solo SD2.



Figura 14 – Esquerda, solo SD1. Direita, solo SD2.

Para ambos os solos SD1 e SD2, foram realizadas análises de textura, os valores obtidos encontram-se na Tabela 7, bem como valores de referência para solos agrícolas das áreas envolvidas, onde existiu atividade mineira (Rodrigues et al., 2010).

Tabela 7 – Granulometria do solos SD1 e SD2 e valores de referência para solos agrícolas (Rodrigues et al., 2010).

Granulometria	Solos		Valores de Referência ⁽¹⁾	
	SD1	SD2	Lousal & Caveira	Aljustrel
Areia (%)	72,9	56,3	49 ± 20	3 ± 4
Silt (%)	19,6	31,7	41 ± 16	75 ± 3
Argila (%)	7,5	12	10 ± 4	21 ± 5

(1) Valores de referência dos solos agrícolas de Lousal, Caveira e Aljustrel (média ± desvio padrão) (Rodrigues et al., 2010).

Os solos utilizados, apesar de apresentarem algumas características diferentes nomeadamente em termos de cor e granulometria são classificados como *sandy loam*, segundo a USDA (United States Department of Agriculture).

Os trabalhos de Rodrigues et al. (2010), (2013) e Alvarenga et al. (2012), reportam que os valores de argila, nas áreas mineiras rondam 5,4% a 14%, poderá ser o resultado dos processos de processamento e beneficiação, com a moagem dos solos, produzindo assim partículas mais finas de solo. Em contraste, os solos rurais e urbanos contêm uma percentagem menor de argilas, no seu estudo Rodrigues et al. (2013) reporta valores entre 3% e 6,5%.

A capacidade de retenção de água dos solos é de 35 ± 3% para o solo SD1 e 30 ± 6% para o solo SD2. São valores relativamente baixos devido ao fraco conteúdo em matéria orgânica e à elevada constituição de areia (textura), no entanto o método de determinação da capacidade de retenção utilizado, pode sobrestimar os valores. Isto deve-se ao facto de quando é determinada a massa final (mistura de água e solo, após escorrência), existe a possibilidade de erro humano ao considerar que a massa é constante, nas sucessivas pesagens.

Como a massa da mistura é relativamente pequena (100 g), pequenas variações na quantidade de água, levam a grandes alterações no valor final da capacidade de retenção de água. Aliado a isto, existe a possibilidade de uma porção de 100g não representar a totalidade do solo, devido à heterogeneidade dos solos em geral.

Além das propriedades físicas, também foi realizada uma análise das propriedades químicas, como o pH, condutividade elétrica, cloretos, conteúdo em matéria orgânica, carbono orgânico e a quantidade de óxidos de ferro e alumínio. Na Tabela 8, encontram-se os valores obtidos pela análise

destes parâmetros, bem como valores de referência de solos agrícolas das áreas envolventes (Rodrigues et al., 2010).

Tabela 8 – Resumo das principais propriedades dos solos SD1 e SD2 e valores de referência de solos agrícolas (Rodrigues et al., 2010).

Análise	Solos de São Domingos		Valores de Referência ⁽¹⁾	
	SD1	SD2	Lousal & Caveira	Aljustrel
<i>pH (CaCl₂)</i>	3,9	3,6	5,5 ± 1,0	5,7 ± 1,1
<i>CE (mS/cm)</i>	0,049 ± 0,002	0,161 ± 0,002	-	-
<i>Cl⁻ (mg/L)</i>	0,9 ± 0,1	0,96 ± 0,02	-	-
<i>Matéria Org. (%)</i>	0,31	0,2	-	-
<i>Carbono Org. (%)</i>	0,16	0,1	3,0 ± 1,1	2,1 ± 0,8
<i>Al_{am_ox} (mmol/kg)</i>	17,1 ± 0,4	2,3 ± 0,1	26 ± 12	34 ± 17
<i>Fe_{am_ox} (mmol/kg)</i>	16 ± 2	3,7 ± 0,2	66 ± 59	70 ± 55

(1) Valores de referência dos solos agrícolas de Lousal, Caveira e Aljustrel (média ± desvio padrão), por Rodrigues et al. (2010).

Verificou-se que os solos SD1 e SD2 têm valores de pH ligeiramente diferentes. Além disso, os solos analisados têm pH baixo, como relatado por Alvarenga, Palma, De Varennes, & Cunha-Queda (2012), em que o pH das amostras de solo recolhidas em localizações diferentes da mesma mina (São Domingos), variou entre 3,31 e 4,34 (pelo método de determinação do pH através de extração com água).

Comparativamente aos solos agrícolas, o pH dos solos SD1 e SD2 é mais baixo. Os solos agrícolas portugueses já são considerados ácidos (Do Carmo Horta & Torrent, 2007), no entanto Rodrigues et al. (2010), no seu estudo verificou que algumas das amostras de solos agrícolas recolhidas em Aljustrel e Caveira, eram anormalmente baixos (3,1 – 3,7), a explicação seria por ação direta de drenagens ácidas observadas naquela zona, provenientes da atividade mineira (Luís et al., 2009). Os valores anormalmente baixos verificados por Rodrigues et al. (2010), vão de encontro com os valores observados nos solos SD1 e SD2, existindo também a possibilidade de estes solos estarem ácidos devido às drenagens ácidas.

Relativamente à condutividade elétrica, para o solo SD1 e SD2 verificaram-se valores de 0,049 mS/cm e 0,161 mS/cm, respetivamente. Estes valores estão de acordo com os valores reportados por Alvarenga et al. (2012), em que se denota uma baixa salinidade para estes solos. Segundo ao guia da qualidade do solo para a proteção do ambiente e a saúde humana (CCME, 2006), os valores máximos da condutividade do solo não devem exceder 2 mS/cm em zonas agrícolas, residenciais e parques, bem como 4 mS/cm em zonas industriais e comerciais, então os valores obtidos, apesar de baixos, estão dentro do limite máximo aceitável.

Por sua vez o conteúdo de matéria orgânica, dos solos SD1 e SD2 é de 0,31 e 0,2%, respetivamente. Em comparação com solos naturais, cujo valor observado por Inácio et al. (2008) de cerca de 20%

de matéria orgânica, os solos SD1 e SD2 praticamente não têm matéria orgânica. Para solos agrícolas, Rodrigues et al. (2010) no seu estudo, não apresenta os conteúdos de matéria orgânica, mas sim o carbono orgânico (2,1% - 3%), no entanto o teor de carbono orgânico dos solos SD1 e SD2 é muito inferior (0,16% e 0,1%, respetivamente).

Relativamente aos óxidos amorfos de alumínio e ferro (Al_{am_ox} e Fe_{am_ox}), estes são diferentes entre os dois solos, o solo SD1 apresenta valores de 17 e 16 mmol/kg, respetivamente, em contraste o solo SD2 que apresenta valores de 2,3 e 3,7 mmol/kg, respetivamente.

Ambos os solos, contém valores inferiores aos reportados por Rodrigues et al. (2010), (2012). Apesar de no seu estudo reportar uma variabilidade grande nas concentrações, bem como Horta & Torrent (2007), em que os valores variavam entre 2,4 e 283 mmol/kg para os óxidos amorfos de alumínio e 1,3 e 83 mmol/kg para os óxidos amorfos de ferro.

O conteúdo pseudo-total de elementos presente no solo foi analisado por ICP-MS, após a extração realizada com Água Régia (AR). O conteúdo biodisponível, foi determinado através da extração com acetato de amónia (AA) para os macronutrientes (Ca, K e Mg), e pelo método de Olsen no caso do P. Os micronutrientes B, Cu, Fe, Mn e Zn, foram determinados através da extração de Mehlich, à exceção do Mo e Ni, da qual não foi analisado o conteúdo biodisponível. Os resultados destas análises estão descritos na Tabela 9.

A concentração dos nutrientes é comparada com a concentração encontrada nos solos naturais e agrícolas portugueses, no caso do conteúdo total. O conteúdo biodisponível, é comparado com os valores encontrados nos tecidos celulares, que poderão ser requeridos pelas plantas (Taiz, L. and Zeiger, 2002), é de notar que estes valores são apenas referências, visto que o mundo vegetal, apresenta uma grande variabilidade, dependendo do tipo de planta, a fase de crescimento da planta e a tolerância a determinados elementos.

Tabela 9 – Resumo do conteúdo pseudo-total e biodisponível de elementos presente no solo SD1 e SD2, em termos de macro e micronutrientes, e a comparação como solos naturais, agrícolas e com o que pode ser requerido pelas plantas (biodisponível).

Nutrientes	Método	SD1	SD2	(1)	(2)	(3)
				Naturais	Agrícolas	Plantas
Ca (%)	AR	0,03	n.d. ⁽⁴⁾	13,47	-	-
	AA	0,04	0,03	-	-	0,5
K (%)	AR	0,08	0,20	0,66	-	-
	AA	0,01	0,01	-	-	1
Mg (%)	AR	0,22	n.d. ⁽⁴⁾	1,27	-	-
	AA	0,02	0,004	-	-	0,2
<i>N (orgânico + NH₃) (%)</i>	<i>Kjeldahl</i>	0,06	0,09	-	-	-
<i>N total (%)</i>	-	0,07	0,1	-	-	1,5

Nutrientes	Método	SD1	SD2	(1)	(2)	(3)
				Naturais	Agrícolas	Plantas
<i>P (mg/kg)</i>	AR	190	40	960	-	-
	Olsen	2,02	2,54	-	-	2000
<i>B (mg/kg)</i>	AR	n.d. ⁽⁴⁾	n.d. ⁽⁴⁾	-	5,2	-
	Mehlich-3	0,49	0,29	-	-	20
<i>Cu (mg/kg)</i>	AR	196	116	46	80	-
	Mehlich-3	33,7	18,7	-	-	6
<i>Fe (%)</i>	AR	3,96	2,38	4,84	2,1	-
	Mehlich-3	0,01	0,01	-	-	0,01
<i>Mn (mg/kg)</i>	AR	209	14	1225	304	-
	Mehlich-3	34,6	3,37	-	-	50
<i>Mo (mg/kg)</i>	AR	1,6	1,1	-	0,9	-
	-	-	-	-	-	0,1
<i>Ni (mg/kg)</i>	AR	25	0,9	52	16	-
	-	-	-	-	-	0,1
<i>Zn (mg/kg)</i>	AR	73	51	107	137	-
	Mehlich-3	16,7	4,83	-	-	20

(1) Valores de referência de solos naturais, Inácio *et al.* (2008). Horizonte A, na fração <2 mm. Estes valores referem-se ao 95º percentil.

(2) Valores de referência para solos agrícolas (mediana), (Rodrigues *et al.*, 2010).

(3) Concentração de macro e micronutrientes, que podem ser requeridos pelas plantas, ao nível dos tecidos celulares (Taiz, L. and Zeiger, 2002).

(4) n.d. – abaixo do limite de deteção.

O conteúdo pseudo-total de macro e micronutrientes presentes no solo SD1 e SD2, encontram-se abaixo da concentração quer em solos naturais, quer em solos agrícolas, com a exceção do Cobre. Nos solos agrícolas, este valor poderá estar influenciado pela proximidade a áreas mineiras, como reportado por Rodrigues *et al.* (2010), no entanto, os valores da concentração de cobre no solo SD1 e SD2, estão acima dos valores em solos agrícolas. No entanto, Rodrigues *et al.* (2010) e Römken *et al.* (2009), no seus estudos referem que apesar de a concentração total de elementos num determinado solo, ser elevada, não implica que esteja biodisponível. É possível verificar diferenças significativas entre o conteúdo pseudo-total (que inclui os elementos na matriz sólida do solo, o conteúdo reativo e o disponível, na solução do solo) e o conteúdo biodisponível (rizosfera) para as plantas, sendo que o conteúdo biodisponível é consideravelmente menor.

Esta diferença verifica-se com maior ênfase nos micronutrientes, sendo metais, estão fortemente dependentes das características físico-químicas do solo, como por exemplo o pH, como referido anteriormente.

Relativamente ao conteúdo biodisponível, é possível verificar que a concentração de nutrientes está abaixo do que pode ser requerido pelas plantas, com a exceção do ferro e o cobre, e no caso deste último, a concentração está acima do que poderá ser requerido pelas plantas (6 mg/kg).

Alguns dos micronutrientes citados anteriormente, apesar de serem essenciais para o desenvolvimento das plantas, estas apenas requerem quantidades muito pequenas comparativamente aos macronutrientes. Através da atividade mineira nas condições a que se encontra o solo, poderá implicar numa maior disponibilidade (que o normal) de micronutrientes como o Fe, Zn, Cu, Ni e Mo, levando à toxicidade, sendo estes elementos então também considerados elementos potencialmente tóxicos, ou como metais pesados (Taiz, L. and Zeiger, 2002).

A concentração dos restantes elementos (potencialmente tóxicos), é apresentada na Tabela 10. Estes valores também são comparados com os valores de referência do CCME (2006), em solos agrícolas e solos industriais, este último, como o seu uso é para outros fins que não alimentares, a extensão da contaminação é mais permissiva.

Tabela 10 – Resumo do conteúdo pseudo-total de elementos presente no solo SD1 e SD2, comparativamente a solos naturais e agrícolas em Portugal, valores de referência para a qualidade do solo agrícolas e industriais, perante o guia da qualidade de solos canadiano, para a preservação e proteção do ambiente e a saúde humana.

Elemento	Método	SD1	SD2	⁽¹⁾ Naturais	⁽²⁾ Agrícolas	⁽³⁾ Agrícolas VL	⁽³⁾ Industriais VL
Al (%)	AR	1,1	0,08	3,31	1,2	-	-
As (mg/kg)	AR	320	277	48	54	12 ⁽⁵⁾	12 ⁽⁵⁾
Ba (mg/kg)	AR	61	92	141	62	750	2000
Be (mg/kg)	AR	-	-	-	0,5	4	8
Cd (mg/kg)	AR	n.d. ⁽⁴⁾	0,1	-	0,4	1,4	22
Co (mg/kg)	AR	5,8	0,4	27	8	40	300
Cr (mg/kg)	AR	30	7	80	17	64	87
Hg (μg/kg)	AR	790	3680	80	338	6600 ⁽⁵⁾	50000 ⁽⁵⁾
Pb (mg/kg)	AR	554	2054	45	58	70	600
Sb (mg/kg)	AR	14,6	30,9	-	1,4	20	40
Se (mg/kg)	AR	1,8	5,8	-	1,2	1	2,9

(1) Valores de referência de solos naturais, Inácio *et al.* (2008). Horizonte A, na fração <2 mm. Estes valores referem-se ao 95º percentil.

(2) Valores de referência para solos agrícolas (mediana), (Rodrigues *et al.*, 2010).

(3) Valores máximos de referência para solos agrícolas e industriais, guia da qualidade do solo para a proteção do ambiente e a saúde humana, Concelho Canadiano de Ministros do Ambiente (2006).

(4) n.d. – abaixo do limite de deteção.

(5) Forma inorgânica.

O solo SD2 está mais contaminado que o solo SD1, a concentração de Hg, Pb, Sb e Se é muito superior, com destaque para o mercúrio, cuja concentração no solo SD2 é quase cinco vezes superior e o chumbo é quase quatro vezes superior, que pode ser explicado pelo teor elevado de argilas, visto que para elementos como o As, Hg, Pb, etc., os fenómenos de adsorção e especiação no solo, está dependente do pH, quantidade de argilas presentes no solo, bem como de matéria orgânica e a presença de hidróxidos de ferro e alumínio, (CCME, 1999a, 1999b, 2001).

Pela análise da tabela é possível verificar que a concentração de Al, Ba, Co e Cr, (nos solos SD1 e SD2) é inferior à concentração encontrada em solos naturais, por sua vez a concentração de Al, Ba, Co, Cr e Se, no solo SD1 e SD2, tem valores de concentração similares aos solos agrícolas portugueses.

No entanto, os elementos mais preocupantes são mesmo o As, Hg e Pb. O Arsénio, em ambos os solos, SD1 e SD2 (320 mg/Kg e 277 mg/kg, respetivamente), ultrapassa largamente a concentração encontrada em solos agrícolas e naturais, embora estes últimos ultrapassem a concentração recomendada de Arsénio em solos agrícolas e industriais (12 mg/kg) pelo CCME (2006), os solos SD1 e SD2 apresentam valores cerca de 26 vezes superiores.

Os valores máximos, pelo CCME (2006) para o mercúrio (inorgânico), tanto para solos agrícolas (6,6 mg/kg), como para solos industriais (50 mg/kg), não sejam ultrapassados pelos solos SD1 e SD2, estes valores são muito elevados comparativamente aos solos agrícolas e naturais portugueses. O chumbo, por sua vez, a concentração no solo SD1 (554 mg/kg) não ultrapassa a concentração máxima pelo CCME (2006), para solos industriais (600 mg/kg), ultrapassa largamente o valor limite de referência concentração nos solos agrícolas (70 mg/kg). O solo SD2, a concentração de chumbo é de 2054 mg/kg, ultrapassando os valores limite de referencia, tanto para solos agrícolas como comerciais.

É necessário ressaltar o facto de que para os solos naturais e agrícolas portugueses, os valores da concentração de elementos potencialmente tóxicos, é inferior aos valores limite definidos pelo CCME (2006), com a exceção do Arsénio, além disso, estes valores são para o conteúdo pseudo-total, como referido anteriormente, podem não estar totalmente biodisponíveis e parte pode estar adsorvido na matriz sólida do solo (inertes).

De forma geral, o solo SD1 e SD2, são estéreis, contém pouca matéria orgânica, concentrações reduzidas de macro e micronutrientes e elevadas concentrações elementos potencialmente tóxicos.

Apesar de alguns elementos, estarem em concentrações reduzidas, pode dever-se aos efeitos do tempo, e sucessivas lixiviações do solo, tendo em conta que a mina de São Domingos, cessou atividade e foi abandonada há cerca de 50 anos (Alvarenga et al., 2012), existe a possibilidade de muitos elementos potencialmente tóxicos já terem sido lixiviados e contaminado muitas áreas circundantes, incluindo áreas agrícolas, como reportado nas alterações a nível do pH e elementos potencialmente tóxicos, nos solos agrícolas próximos dos locais onde existiu atividade mineira, por Rodrigues et al. (2010).

6.2. Caracterização do material de adição ao solo

Os parâmetros avaliados para a caracterização dos materiais a adicionar ao solo, foram o pH, condutividade elétrica, quantidade de cloretos, análise elementar por FRX, valor neutralizante e a capacidade de retenção de água (ver tópico 6.1.2.).

O pH dos grânulos com 10% de lamas é de 7,9, a condutividade elétrica é de 3,9 mS/cm e contém uma quantidade de cloretos considerável, cerca de 1445 mg/L. Por sua vez os grânulos de 30% de lamas apresentam um pH de $9,81 \pm 0,02$, a condutividade elétrica é de $2,36 \pm 0,07$ mS/cm e a quantidade de cloretos é de 317 ± 17 mg/L.

Os grânulos (base seca), com a incorporação de lamas são constituídos por cerca de 15% de compostos orgânicos (LOI – *Loss on ignition*) no caso dos grânulos de 10% de lamas e 23% de compostos orgânicos nos grânulos de 30% de lamas.

Relativamente aos grânulos de 10% de lamas, os elementos que estão presentes em maiores quantidades por ordem decrescente, são o SiO_2 (40%), o CaO (21%), o Al_2O_3 (8%), o K_2O (4,4%), o Fe_2O_3 (3%) e MgO (2,4%). Por sua vez, os grânulos com 30% contém CaO (33%), SiO_2 (26%), Al_2O_3 (5%), K_2O (3,4%), Fe_2O_3 (2,4%) e MgO (1,8%). Pelos resultados é possível verificar que com a adição de lamas alguns óxidos menos desejáveis, como SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3 são diluídos, enquanto que outros como P_2O_5 e CaO , mais interessantes ambientalmente, são potenciados.

Os valores da concentração dos elementos nos grânulos estão presentes no anexo D, Tabela 29.

A presença de quantidades elevadas de sílica deve-se às areias de fundo utilizadas na caldeira de biomassa, no entanto as cinzas volantes, contêm menos sílica na sua composição comparativamente as cinzas de fundo.

Os grânulos com um teor superior de lamas apresentam um pH superior devido a estes apresentarem uma quantidade superior em CaCO_3 comparativamente ao grânulo com 10% de lamas, indicando que as lamas contêm mais Ca que as cinzas.

A presença em maior quantidade de lamas poderá diluir a quantidade de cloretos, visto que a concentração destes é superior no grânulo com menor teor de lamas, indicando que as cinzas é a principal fonte de cloro.

Uma das maiores preocupações relativamente aos grânulos, é a contaminação acrescida que estes podem causar no solo, e de facto o cloro nas cinzas de biomassa, normalmente é um elemento que está presente em quantidades consideráveis, sendo mesmo um parâmetro monitorizado nas instalações da queima de biomassa, devido à formação de HCl e consequentemente pode causar corrosão nos equipamentos. Nos grânulos, não é exceção e é um parâmetro que é avaliado ao longo

de todas as experiências envolvendo solos. O teor de cloro nos grânulos ronda 1,8% no GI10 e 1,5% no GI30.

Apesar de a cinza ser a maior fonte de cloro, e este pode ser controlado mediante o tipo de biomassa que é queimada, também pode surgir nas lamas, devido ao dióxido de cloro usado na lavagem da pasta de papel (Biedermann & Obernberger, 2005).

Os elementos minoritários presentes nos grânulos, de forma geral apresentam concentrações baixas, com a exceção do Ba, com concentrações de 480 e 540 mg/kg, o Rb (Rubídio) com 94 e 180 mg/kg, o Sr (estrôncio) com 490 e 600 mg/kg, o Zn com 64 e 55 mg/kg, o Zr (Zircônio) com 270 e 310 mg/kg, nos grânulos de 10% e 30% de lamas, respectivamente. Todos os restantes elementos minoritários, apresentam concentrações muito variáveis, a sua concentração está abaixo dos 40 mg/kg.

Os grânulos e o CaCO_3 comercial, foram sujeitos a uma análise do valor neutralizante (Nv), comparativamente ao CaCO_3 puro. Os grânulos de 10% de lamas, na forma tal e qual, apresentam um Nv de $27,4\% \pm 4,4\%$ eq. CaCO_3 , já os grânulos de 30% de lamas apresentam um valor neutralizante superior, sendo de 35% eq. CaCO_3 . Este último, tem um valor neutralizante superior devido a ter na sua constituição um teor de CaO superior, que após o processo de carbonatação, fica com um teor de CaCO_3 superior, por outro lado, como o grânulo tem uma maior quantidade de lamas, leva a que o grânulo 30% de lamas tenha um Nv maior.

Relativamente ao corretivo comercial utilizado, o valor neutralizante determinado foi de 103% eq CaCO_3 , sendo este valor superior ao valor de referência para o CaCO_3 puro. Isto deve-se a erros na leitura do pH na experimentação, o método utilizado, na parte final, consiste em adicionar NaOH até um pH da solução de 4,8, no entanto aquando a análise do CaCO_3 comercial, o pH da solução estava muito instável, bastando apenas uma gota para o pH subir drasticamente, ultrapassando o ponto pretendido, criando erros na determinação do poder neutralizante.

Na Tabela 11 estão representados os valores da WHC do solo com os respetivos materiais de adição.

Tabela 11 – Capacidade de retenção de água no solo e os vários materiais de adição ao solo.

Solo	Parâmetro	WHC (%)
SD1	<i>Branco</i>	$35,5 \pm 1,4$
	<i>Grânulo (30% lamas), dose 5%</i>	$35,2 \pm 1,4$
	<i>Grânulo (30% lamas), dose 10%</i>	$36,8 \pm 0,4$
SD2	<i>Branco</i>	$30,5 \pm 2,3$
	<i>Grânulo (10% lamas), dose 5%</i>	$32,2 \pm 0,4$
	<i>Grânulo (30% lamas), dose 5%</i>	$31,6 \pm 0,8$
	<i>Pré Mistura (10% lamas), dose 5%</i>	$34,5 \pm 0,2$
	<i>Pré Mistura (30% lamas), dose 5%</i>	$33,7 \pm 0,2$

Como visto anteriormente, o solo SD2 tem uma WHC menor que o solo SD1. Com a aplicação dos grânulos no solo SD1, com uma dose de 5%, a WHC não varia, aumentando cerca 2%, quando o grânulo é adicionado com uma dose de 10%.

Relativamente ao solo SD2, como tem uma capacidade de retenção baixa, qualquer estrutura que consiga absorver água, irá melhorar a WHC do solo, e com dose de aplicação de 5% em todos os casos, esta capacidade aumentou, havendo ainda uma diferença maior quando é adicionada na forma de pré mistura (aumento em cerca de 4%). Este aumento significativo, deve-se também à dimensão e área de contacto da pré-mistura, relativamente ao grânulo, a granulometria é menor, logo para a mesma massa, existe uma maior superfície para absorver água.

Observa-se ainda que os tratamentos que têm menos lamas na sua composição, tendem a absorver mais água, a diferença é cerca de 1%.

6.3. Ensaios de Incubação em vasos

Os ensaios de incubação em vasos, como referido na metodologia, serviram para compreender a relação entre os vários tratamentos (materiais de aplicação ao solo) e o solo.

Neste ensaio, os tratamentos utilizados, nomeadamente grânulos inteiros (GI), desfeito (GD) e pré-misturas (PM), têm todos um teor de lamas de 30% e foram aplicados ao solo com duas doses, de 5% e 10%. Estes foram pré-humedecidos, à exceção do GI10%, em que foi aplicado ao solo na forma tal e qual.

6.3.1.pH

As figuras Figura 15, Figura 16, Figura 17 e Figura 18, representam a evolução do pH ao longo do tempo.

O branco usado como referência, é o solo sem qualquer tipo de tratamento, e é utilizado como referência para comparar todos os tratamentos. Neste, o pH manteve-se constante ao longo de toda a experiência, mesmo após o período de seca extrema entre o dia 31 e 73.

O grânulo inteiro, nas duas doses de aplicação, não surtiu efeito no pH do solo nos primeiros 3 dias de recolha, existindo então uma diferença entre as doses de aplicação a partir do 7º dia.

O pH do GI10% no 7º dia atingiu valores próximos de 5 e foi aumentando gradualmente, à medida que o grânulo reage no solo, até ao 31º dia, tendo o pH atingido valores próximos de 7.

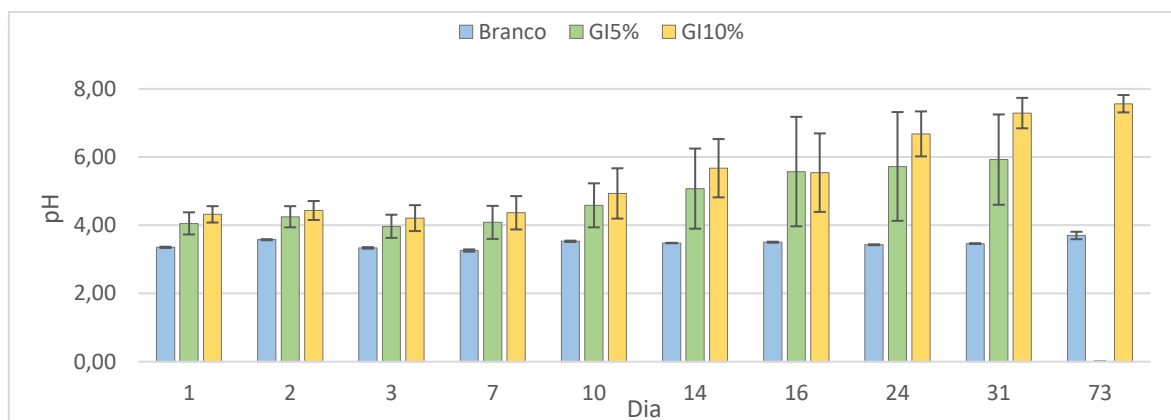


Figura 15 – Valores para o pH (média \pm desvio médio), no branco e solo mais grânulo inteiro com uma dose de aplicação de 5 e 10% (cada barra representa a média de três réplicas experimentais), durante um período de 73 dias.

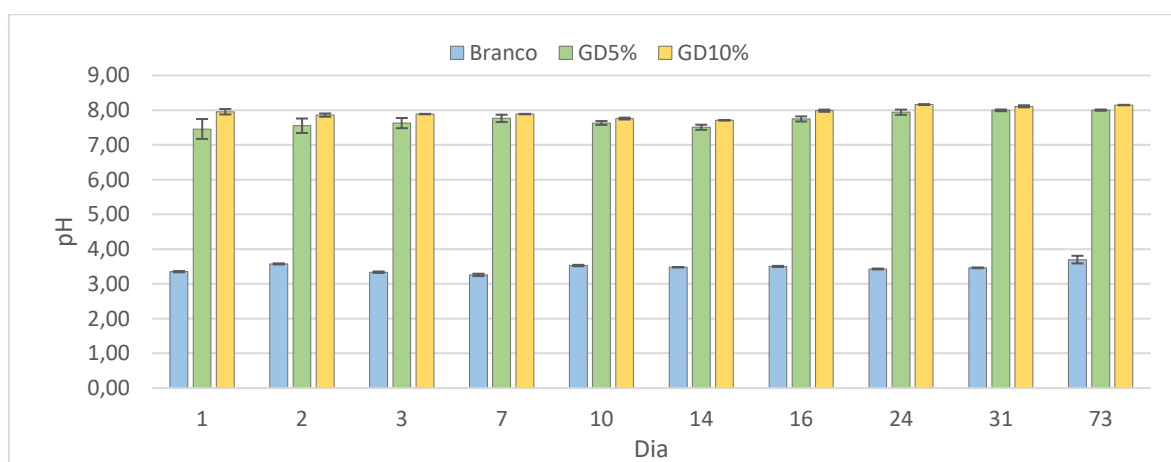


Figura 16 – Valores para o pH (média \pm desvio médio), no branco e solo mais grânulo desfeito com uma dose de aplicação de 5 e 10% (cada barra representa a média de três réplicas experimentais), durante um período de 73 dias.

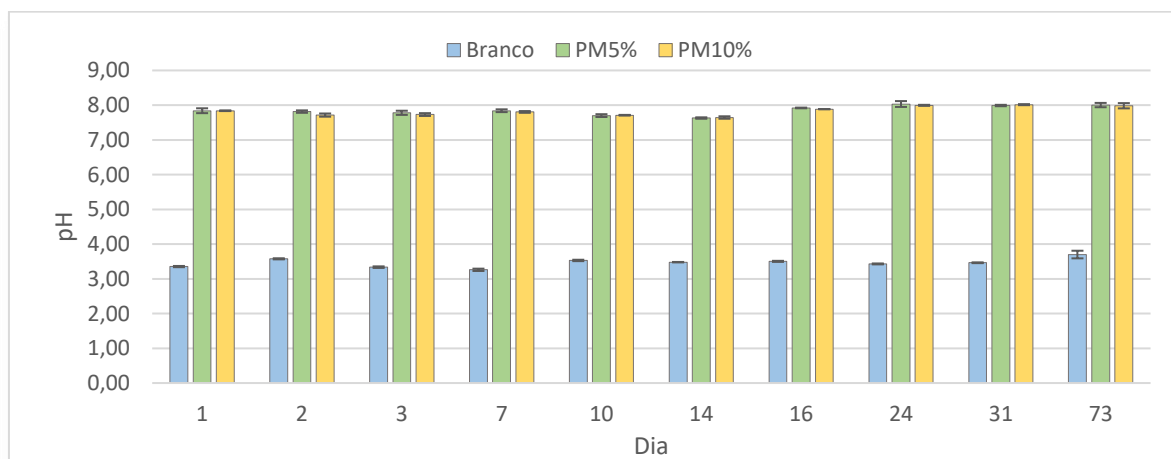


Figura 17 – Valores para o pH (média \pm desvio médio), no branco e solo mais pré-mistura com uma dose de aplicação de 5 e 10% (cada barra representa a média de três réplicas experimentais), durante um período de 73 dias.

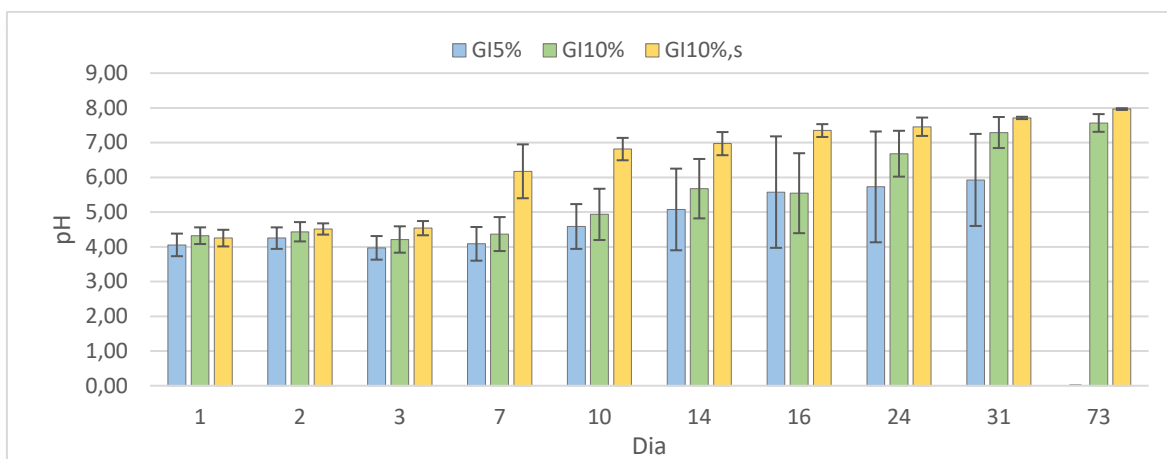


Figura 18 – Valores para o pH (média \pm desvio médio), no solo mais grânulo inteiro (pré humedecido) com uma dose de aplicação de 5 e 10% comparativamente ao solo mais grânulo inteiro com uma dose de aplicação de 10%, adicionado tal-e-qual ao solo (cada barra representa a média de três réplicas experimentais), durante um período de 73 dias.

Todos os tratamentos foram replicados três vezes, no entanto, alguns amostradores não tem a mesma performance, ou as condições em que estão no solo não permitem a recolha ou o que recolhe da solução do solo não é suficiente para a análise. Foi o que aconteceu em uma das réplicas do GI5%. Aliado a este problema, os valores apresentados no gráfico da Figura 16, deste tratamento, tem em consideração a média de duas réplicas, sendo que uma das réplicas ao longo de toda a experiência nunca ultrapassou o pH de 5, em contrapartida, a outra réplica atingiu um pH próximo do GI10% (cerca de 7). Existe a possibilidade de a distribuição dos grânulos no solo não estar uniforme, e existirem “zonas mortas” do solo, onde o grânulo não surte qualquer efeito, ou o efeito que causa é mínimo. Então, apesar da variabilidade e ausência de dados, existiu efetivamente uma réplica que acompanhou a evolução do GI10%, mostrando que o efeito do pH, pode não estar dependente da dose de aplicação, mas sim da distribuição do solo.

Por sua vez, todos os restantes tratamentos (GD10%, GD30%, PM10%, PM30%) tiveram um efeito no aumento do pH do solo ao fim de 24h, da qual atingiram um pH de 8, que se manteve constante ao longo da experiência, ou o incremento foi desprezável. Isto deve-se à área útil de contacto com o solo, e à reatividade, pois o grânulo partido, apresenta uma granulometria mais pequena, o mesmo acontece com as pré-misturas.

Apesar disto, o grânulo inteiro tal e qual (GI10%,s), teve resultados melhores que o grânulo inteiro pré-humedecido, atingindo valores de pH próximos de 6 ao fim de 7 dias (Figura 18). Apesar de este resultado indicar a possibilidade de o grânulo aplicado ao solo na forma tal e qual, tem uma melhor performance, pode induzir em erro, pois da mesma forma que o amostrador possa estar numa “zona morta”, onde não hajam grânulos próximos, neste caso pode estar a acontecer o oposto, e existir a acumulação de grânulos próximos da membrana do amostrador. Existe também a

possibilidade de os grânulos não serem homogêneos na sua composição, além do tamanho do próprio grânulo.

6.3.2. Condutividade elétrica

Realizou-se a análise da condutividade elétrica para avaliar a salinidade dos solos após a aplicação dos vários tratamentos. Ao mesmo tempo, é possível realizar a ponte entre a proximidade dos grânulos aos amostradores, indicando ainda o efeito destes na solução do solo.

As figuras Figura 19, Figura 20, Figura 21 e Figura 22, mostram a evolução da condutividade elétrica da solução do solo ao longo do tempo.

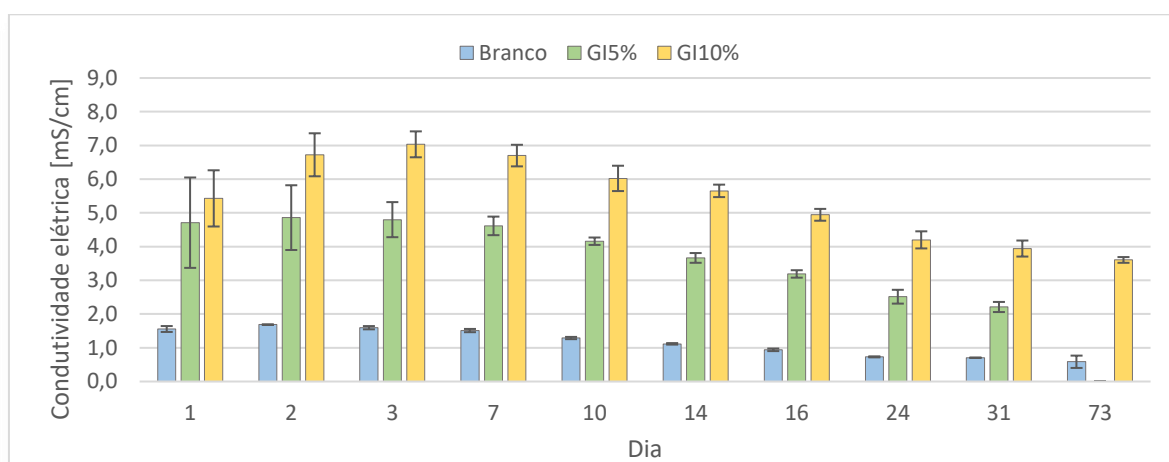


Figura 19 – Valores para a CE (média \pm desvio médio), no branco e solo mais grânulo inteiro com uma dose de aplicação de 5 e 10% (cada barra representa a média de três réplicas experimentais), durante um período de 73 dias.

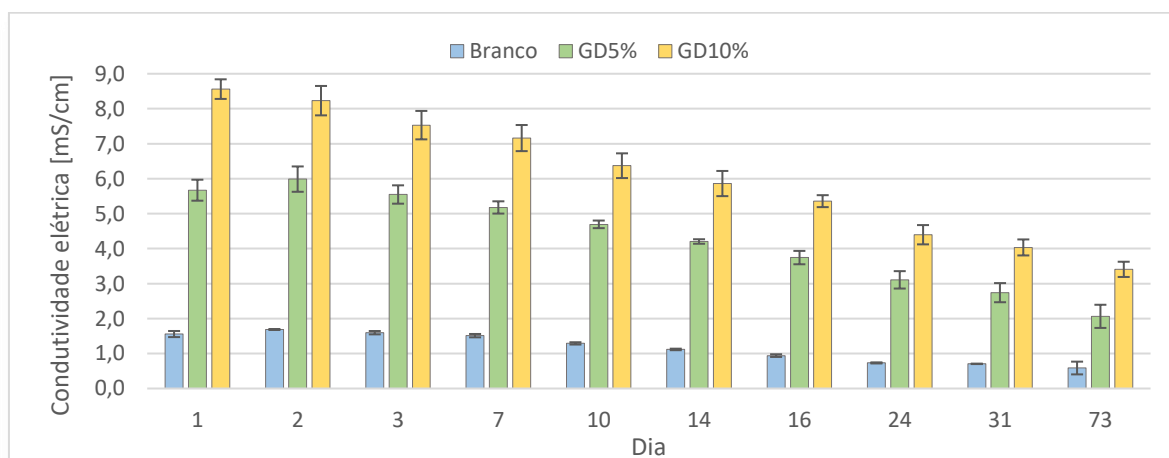


Figura 20 – Valores para a CE (média \pm desvio médio), no branco e solo mais grânulo desfeito com uma dose de aplicação de 5 e 10% (cada barra representa a média de três réplicas experimentais), durante um período de 73 dias.

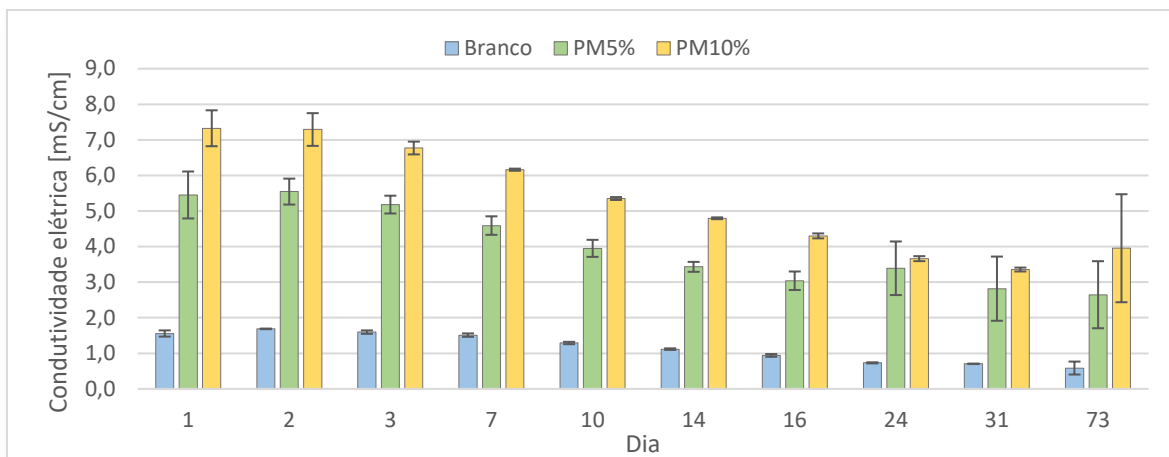


Figura 21 – Valores para a CE (média \pm desvio médio), no branco e solo mais pré-mistura com uma dose de aplicação de 5 e 10% (cada barra representa a média de três réplicas experimentais), durante um período de 73 dias.

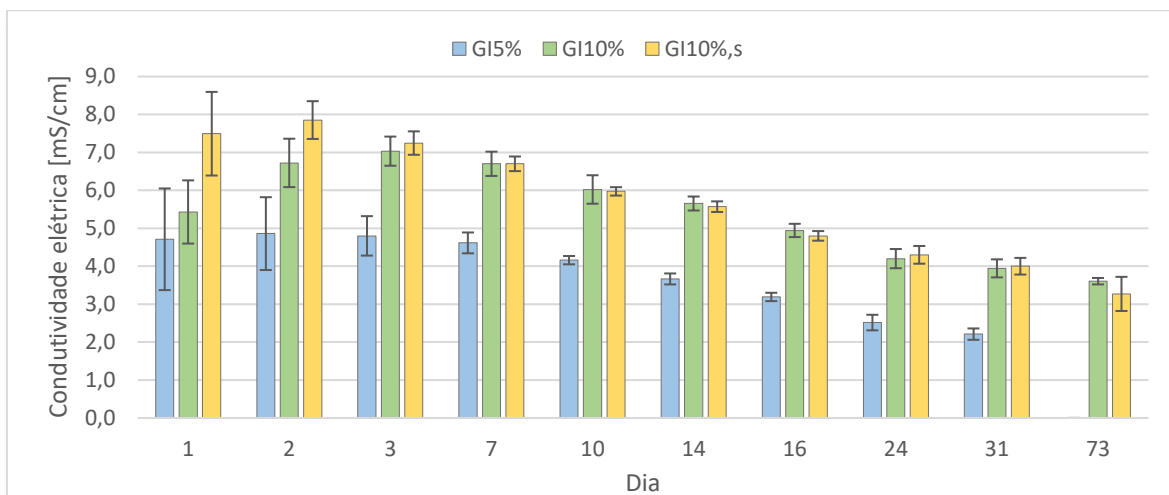


Figura 22 – Valores para a CE (média \pm desvio médio), do solo mais grânulo inteiro (pré humedecido) com uma dose de aplicação de 5 e 10% comparativamente ao solo mais grânulo inteiro com uma dose de aplicação de 10%, adicionado tal-e-qual ao solo (cada barra representa a média de três réplicas experimentais), durante um período de 73 dias.

Relativamente à condutividade elétrica da solução do solo, verificou-se que esta após 24h, ultrapassou os limites recomendados pelo CCME (2006), sendo este limite de 4 mS/cm.

No entanto existem diferenças entre os tratamentos, esta diferença reflete a dose de aplicação e a forma como os materiais são aplicados no solo, ou seja, quanto mais quantidade de material é aplicado, maior irá ser a condutividade elétrica.

Apesar de nas extrações com CaCl_2 a condutividade elétrica para o solo SD2 ser de aproximadamente 0,1 mS/cm, o valor da solução do solo no branco após 24h, foi cerca de $1,6 \pm 0,1$ mS/cm e foi diminuindo ao longo das amostragens, mesmo após o período de seca, atingindo o mínimo nos 73 dias de $0,6 \pm 0,2$ mS/cm.

Nos grânulos inteiros, GI10%, a CE esteve sempre acima da CE do branco, no entanto, aumentando até atingir o pico máximo ao fim do 3º dia ($7,0 \pm 0,4$ m/S), após esse pico, ao fim de 10 dias já estava

próxima dos valores recomendados pelo CCME (2006). O solo com grânulos GI5% mostraram o mesmo comportamento, no entanto com valores mais baixos e com uma variação menos expressiva, rondando os 4 mS/cm. Entre estes dois tratamentos (GI5% e GI10%), a diferença ao fim de 31 dias, era aproximadamente metade relativamente ao valor máximo observado no início da experiência, cerca de $2,2 \pm 0,2$ mS/cm e $3,9 \pm 0,2$ mS/cm, para o GI5% e GI10%, respetivamente. Todos os outros tratamentos atingiram o pico máximo da CE elétrica ao fim de 24h ou ao fim das 48h, sendo a diferença entre os dois dias desprezável, a partir do segundo dia, a condutividade elétrica decresceu e ao fim de 31 dias, a CE da solução de solo, de todos os tratamentos estava abaixo ou próximo de 4 mS/cm.

Como referido anteriormente, o GI10%, atingiu um pH mais alto ao fim de 7 dias, comparativamente ao GI5% e GI10%, levando a suspeitar da proximidade do amostrador aos grânulos, pelo aumento substancial da condutividade elétrica ao fim de 24h, em que a CE do GI10%, era de $7,5 \pm 1,1$ mS/cm.

Estas diferenças ou incrementos, estão correlacionadas com os elementos que são libertados na solução do solo na forma iónica que ficam imediatamente solúveis, e após a lixiviação ou a imobilização na fração reativa/inerte, deixam de contribuir para a condutividade. Um exemplo para explicar o aumento considerável da CE é pela presença de cloretos (discutido no próximo tópico), em que existe uma correlação positiva entre estes iões e a CE ($r^2=0,76$).

6.3.3. Cloretos

Tal como verificado anteriormente, na caracterização inicial dos grânulos com 30% de lamas, a quantidade de cloro nos grânulos é apreciável (1,5%) (ver tópico 6.2). Se nos vasos, em 200 g de solo, foram aplicados cerca 20 g de material, no caso do GI10%, GD10% e PM10%, é espetável concentrações de cloretos, próximas ou superiores os 1500 mg/L, na solução de solo. Devido à rápida dissolução e mobilidade dos cloretos. As figuras Figura 23, Figura 24, Figura 25 e Figura 26, mostram a evolução da concentração de cloretos ao longo do tempo, perante os vários tratamentos.

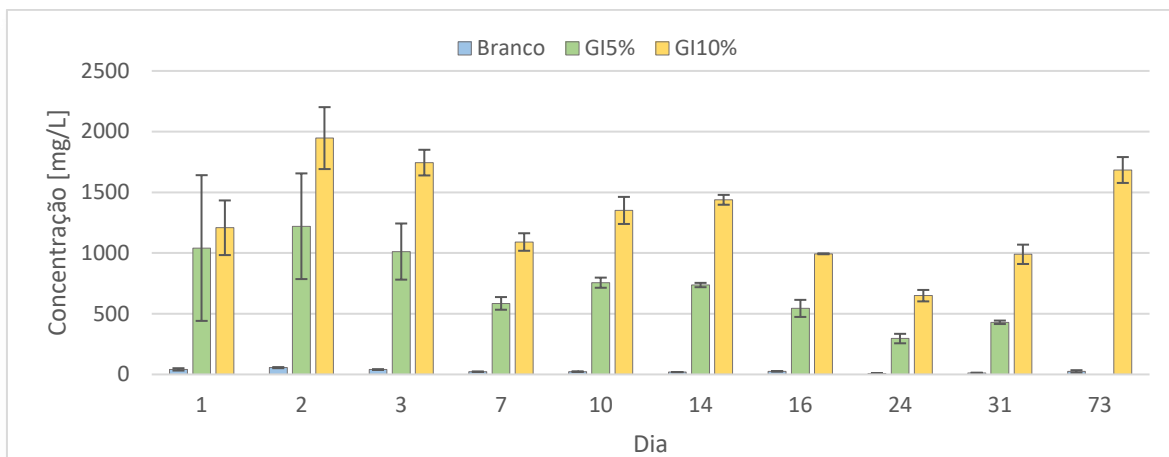


Figura 23 – Valores para a concentração do ião cloro (média \pm desvio médio), no branco e no solo mais grânulo inteiro com uma dose de aplicação de 5 e 10% (cada barra representa a média de três réplicas experimentais), durante um período de 73 dias.

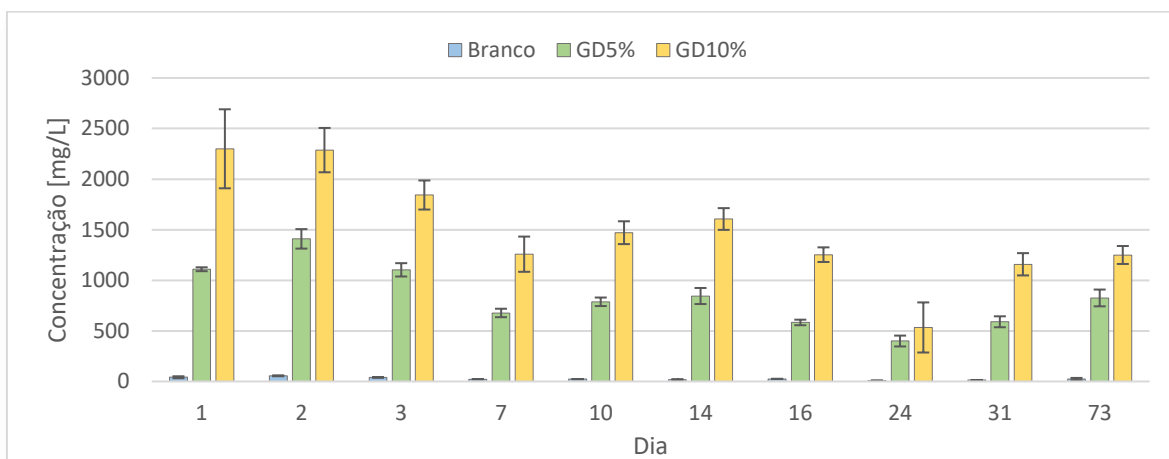


Figura 24 – Valores para a concentração do ião cloro (média \pm desvio médio), no branco e no solo mais grânulo desfeito com uma dose de aplicação de 5 e 10% (cada barra representa a média de três réplicas experimentais), durante um período de 73 dias.

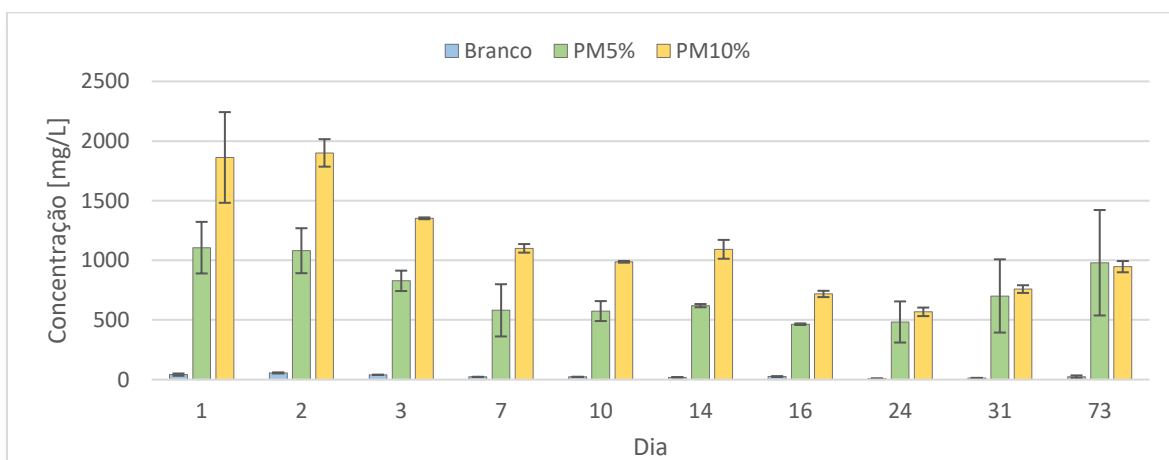


Figura 25 – Valores para a concentração do ião cloro (média \pm desvio médio), no branco e no solo mais pré-mistura com uma dose de aplicação de 5 e 10% (cada barra representa a média de três réplicas experimentais), durante um período de 73 dias.

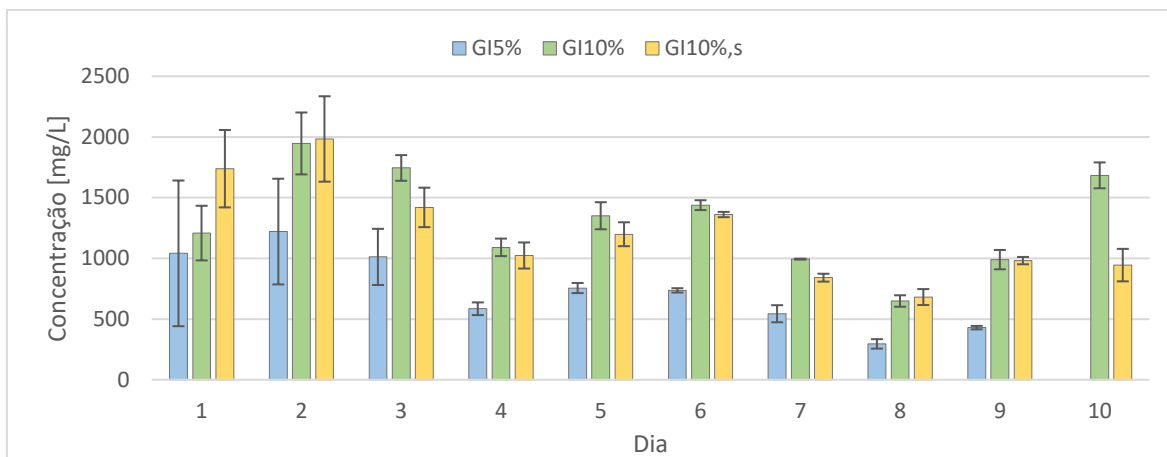


Figura 26 – Valores para a concentração do ião cloro (média \pm desvio médio), no solo mais grânulo inteiro (pré humedecido) com uma dose de aplicação de 5 e 10% comparativamente ao solo mais grânulo inteiro com uma dose de aplicação de 10%, adicionado tal-e-qual ao solo (cada barra representa a média de três réplicas experimentais), durante um período de 73 dias.

A caracterização inicial do solo, através de uma extração com água, indicou baixas concentrações de cloretos, cerca de 0,1 mg/L. No entanto, quando é adicionada água ao solo a 70% da capacidade de retenção, a solução do solo no branco, apresenta valores superiores de cloretos, entre 0,5 e 11 mg/L. Isto deve-se à proporção de água utilizada nas experiências. Na extração são utilizados 100 ml de água para 20 g de solo, no ensaio de incubação em vasos, a quantidade de água adicionada é cerca de 42 ml, para 200 g de solo. Sendo os cloretos muito móveis em solução, a concentração deste irá aumentar na solução de solo face as quantidades de água utilizadas.

Na literatura, pouco é falado acerca da solução do solo e as concentrações limite de cloretos para o desenvolvimento/crescimento das plantas, mas é sabido que o cloro é tóxico para grande parte de microrganismos e humanos em concentrações elevadas.

Em Portugal, apenas é possível encontrar referência a valores no Decreto-Lei nº 236/98 de 1 de agosto, Anexo XXI, que define objetivos ambientais de qualidade mínima para as águas superficiais, sendo que a concentração de cloretos é de 250 mg/L. No entanto, isto é aplicável a águas superficiais, não à solução de solo. Apesar disto, irá ser considerado este valor como valor de referência.

A concentração de cloro encontrada na solução do solo está dependente da dose de aplicação dos tratamentos, quanto maior a dose, maior a concentração de cloro.

Aqui, o comportamento do grânulo inteiro é similar ao comportamento encontrado na condutividade, ou seja, a concentração de cloretos aumenta gradualmente, atinge um pico e decresce a concentração na solução do solo ao longo do tempo. No entanto, este pico, ocorreu ao segundo dia ($1946,5 \pm 255,1$ mg/L) e não ao terceiro, como aconteceu com a CE. Além disso é

possível verificar, que o decréscimo na concentração não é suave, existem algumas flutuações, pode dever-se a situações de adição de mais ou menos água ao longo da experiência.

A concentração de cloretos na solução do solo dos tratamentos GI5% e G10%, andam em par a partir do segundo dia, a concentração de cloretos no GI5% é sempre aproximadamente metade da concentração de cloretos no GI10%.

Similarmente à condutividade elétrica, o pico de cloretos, no grânulo desfeito e pré-mistura, ocorreu passado 24h, sendo que o máximo da concentração de cloretos, ocorreu no grânulo desfeito com a dose de aplicação de 10%, com uma concentração de $2299,8 \pm 390,8$ mg/L.

De forma global, a concentração de cloretos diminui ao longo do tempo, pode dever-se a vários fatores, por exemplo a sucessiva diluição com as recolhas. Como a frequência de recolhas é muito curta, está-se a retirar sempre entre 3 ml a 9 ml em cada recolha, diluindo assim a concentração de cloretos na solução do solo. Poderá também ser pela acumulação no fundo do vaso, e quando existe algum fenómeno que provoque distúrbios no sistema, como por exemplo, após um período de seca extrema, a concentração volta a subir novamente, verifica-se uma tendência de subida no último dia de recolha.

Os resultados do ensaio de incubação em vasos, permitiu retirar alguns fatores como sendo essenciais para o sucesso da aplicação de grânulos em solos contaminados, estes são: a dose de aplicação do tratamento no solo e a forma como o tratamento é aplicado no solo (grânulo inteiro, grânulo desfeito e as pré-mistura).

No entanto, também é necessário compreender o que acontece à concentração dos elementos no solo, e qual o seu comportamento perante o aumento do pH, da condutividade elétrica, dos cloretos e se existem elementos que apresentam comportamentos similares nas mesmas condições bem como avaliar o que efetivamente é lixiviado pelo solo em condições de saturação.

6.4. Ensaio de incubação em coluna – série 1

Como o objetivo deste estudo se centra na avaliação do grânulo inteiro, realizou-se esta série de ensaios de incubação em coluna, com o intuito de apenas comparar a aplicação no solo dos grânulos inteiros com 30% de lamas, relativamente ao corretivo alcalinizante comercial (CaCO_3) (CA). Para os grânulos inteiros, utilizou-se duas doses de aplicação (da mesma forma que no ensaio de incubação em vasos) de 5% e 10% (GI5% e G10%, respetivamente), mas aqui os tratamentos foram aplicados na forma tal e qual.

Como o CA têm um Nv superior, cerca de 2,93 vezes ao do grânulo com 30% de lamas, então utilizou-se menos massa de forma equivalente às doses de aplicação utilizadas para os grânulos. Isto é, na dose de 5% e 10%, utilizou-se cerca de 17 g e 34 g do CA, respectivamente.

Neste ensaio foram retiradas amostras da solução do solo em três estratos (perfil superior, intermédio e inferior), mediu-se o pH, CE e cloretos. Além disso, também se procedeu à quantificação do conteúdo de elementos presentes na solução do solo por ICP-MS.

6.4.1.pH

Os resultados obtidos são apresentados na Figura 27, Figura 28, Figura 29, Figura 30 e Figura 31.

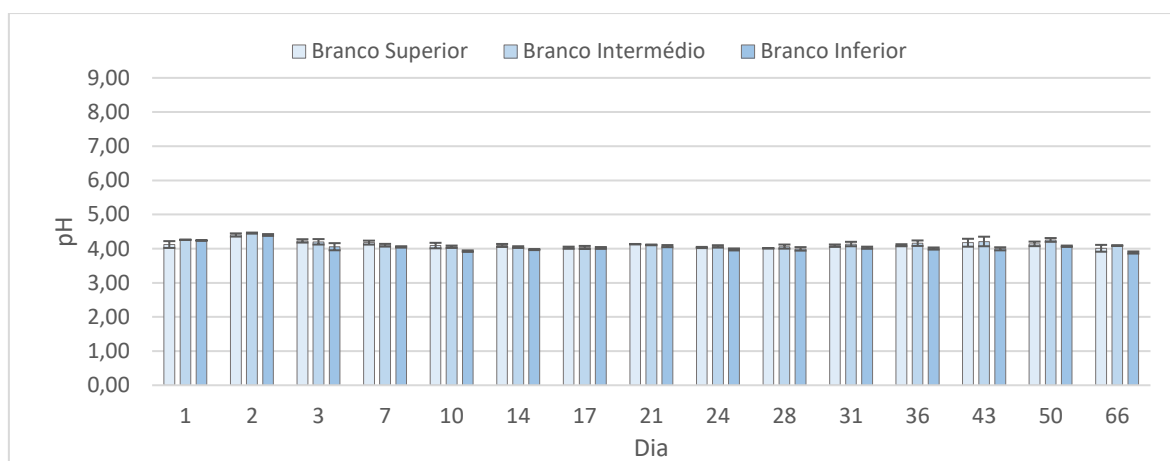


Figura 27 – Valores para o pH (média \pm desvio médio), no branco (cada barra representa a média de três réplicas experimentais), ao longo do perfil de solo, nos estratos superior, intermédio e inferior, durante um período de 66 dias.

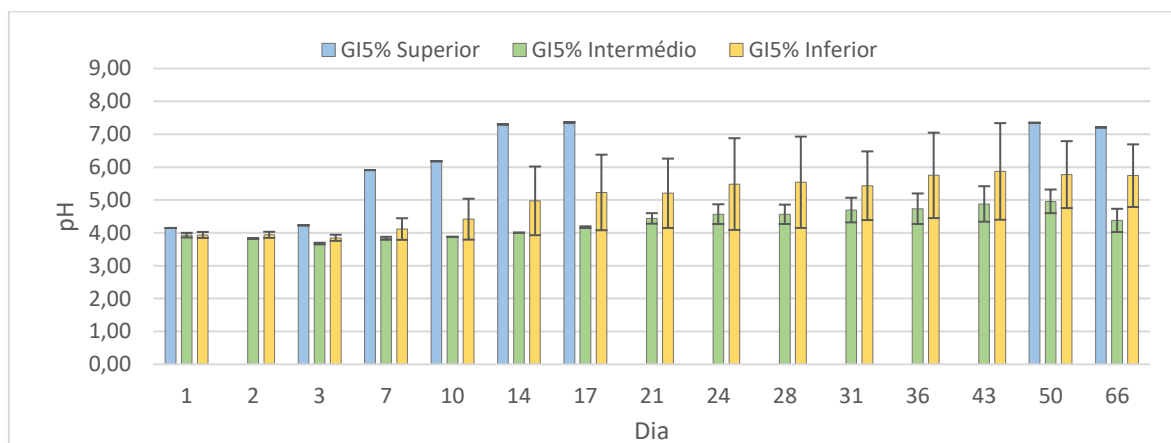


Figura 28 – Valores para o pH (média \pm desvio médio), no solo mais grânulo inteiro, com uma dose de aplicação de 5% (cada barra representa a média de três réplicas experimentais), ao longo do perfil de solo, nos estratos superior, intermédio e inferior, durante um período de 66 dias.

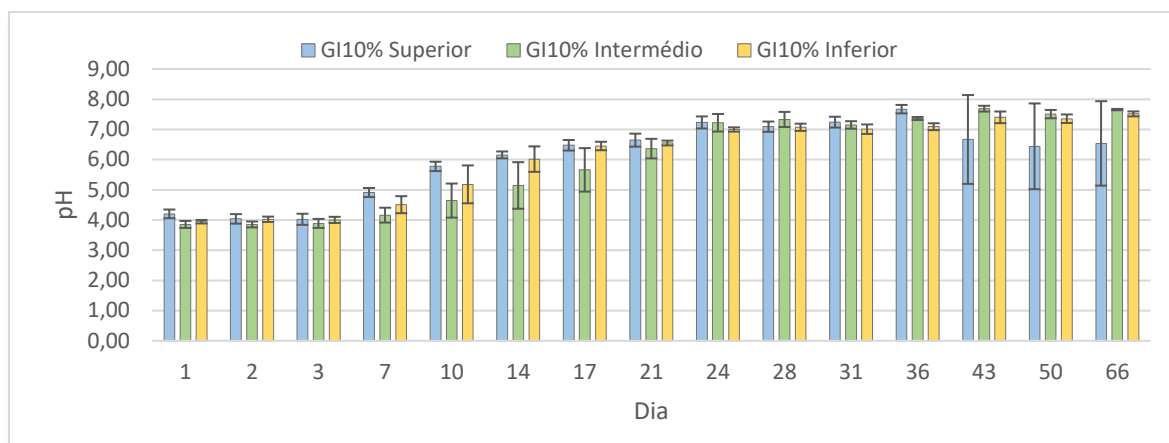


Figura 29 – Valores para o pH (média \pm desvio médio), no solo mais grânulo inteiro, com uma dose de aplicação de 10% (cada barra representa a média de três réplicas experimentais), ao longo do perfil de solo, nos estratos superior, intermédio e inferior, durante um período de 66 dias.

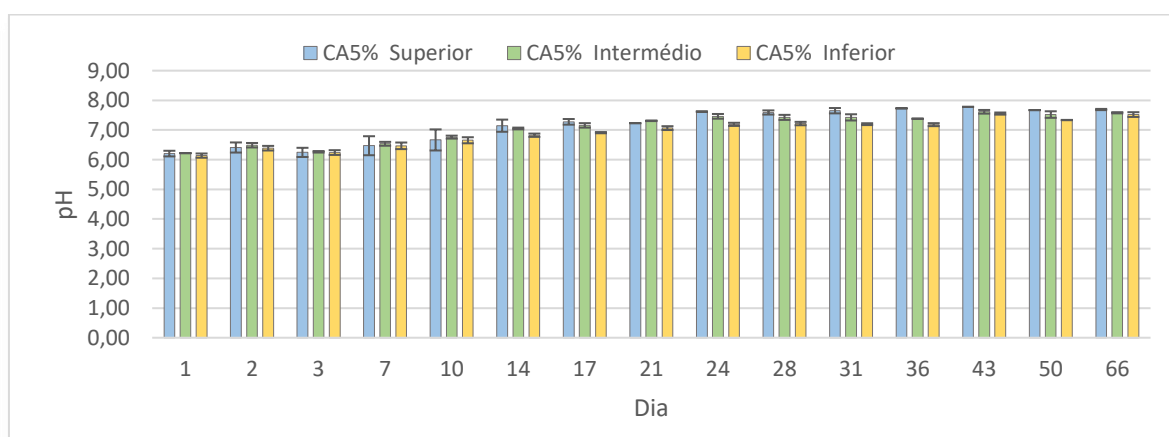


Figura 30 – Valores para o pH (média \pm desvio médio), no solo mais corretivo alcalinizante, com uma dose de aplicação de 1,7% (cada barra representa a média de três réplicas experimentais), ao longo do perfil de solo, nos estratos superior, intermédio e inferior, durante um período de 66 dias.

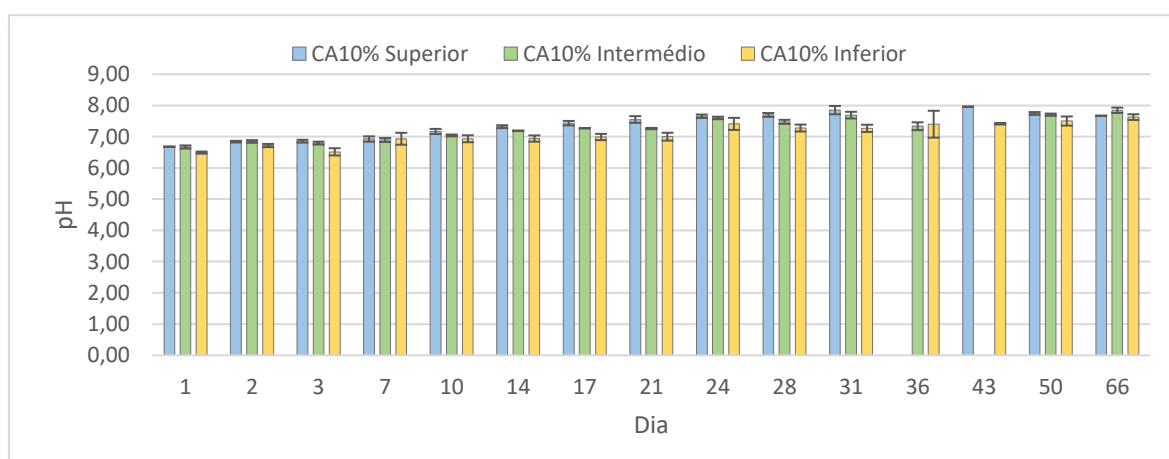


Figura 31 – Valores para o pH (média \pm desvio médio), no solo mais corretivo alcalinizante, com uma dose de aplicação de 3,4% (cada barra representa a média de três réplicas experimentais), ao longo do perfil de solo, nos estratos superior, intermédio e inferior, durante um período de 66 dias.

O pH do solo SD1, pela caracterização inicial do solo é de 3,9. Nesta série o valor de pH no branco, apesar de ligeiramente acima do valor observado, foi sempre aproximadamente 4.

No grânulo inteiro GI5%, existiu uma variabilidade grande entre réplicas e entre estratos. Analisando o estrato superior, este teve um comportamento idêntico ao GI10%, observado no ensaio de incubação em vasos, entre os dias 7 e 10, apresenta um pH próximo de 6. No entanto, nesse estrato de solo, apenas é apresentado o valor de uma réplica experimental, pois não foi possível recolher volume de amostra da solução de solo. Entre os dias 17 e 50, não existem dados relativos a este estrato, pela mesma razão citada, sendo que ao fim de 50 dias o tratamento aumentou o pH do solo para 7,17. Verifica-se que entre os estratos do tratamento GI5%, existe uma diferença acentuada, quase como se os estratos fossem independentes. De forma global, das três colunas com o GI5%, em duas destas réplicas experimentais existiram efetivamente problemas com as recolhas da solução do solo, por sua vez na terceira réplica experimental os estratos superior e inferior atingiram os valores de pH pretendidos (neutro), à exceção do estrato intermédio em que permaneceu ácido. Este problema, pode ser explicado pela distribuição do grânulo do solo e a criação de canais preferenciais de água, visto que o solo SD1 é de certa forma arenoso, permitindo a circulação de água entre os poros do solo mais livremente.

Relativamente ao GI10%, durante as 72 horas o pH da solução do solo manteve-se próximo de 4, ao fim de 7 dias começou a mostrar indícios de aumento do pH da solução do solo, o que se verificou ao longo das recolhas em que este foi aumentando gradualmente ao longo da experiência, atingindo valores entre 7 e 8.

Todos os tratamentos, entre os estratos superior, intermédio e inferior apresentam valores idênticos de pH na solução do solo, com uma tendência de diminuir ao longo do perfil de solo

O comportamento superior dos solos com o CA, foi idêntico entre as duas doses aplicadas, dos quais aumentaram o pH da solução do solo para valores entre 6 e 7, aumentando posteriormente até valores próximos de 8.

A diferença entre os tratamentos (grânulos e o CA), deve-se à área superficial em contacto com o solo, o CA é aplicado na forma de partículas, e após misturado no solo preenche os vazios na estrutura do solo, levando a uma mistura mais uniforme e a que os resultados nas medições sejam mais consistentes.

Relativamente à adição dos materiais ao solo, pré humedecidos ou tal e qual, verificou-se que no ensaio de incubação em vasos o GI10% (tal e qual) apresentou melhor desempenho relativamente ao GI10% (pré humedecido), nesta série em coluna o GI10% (tal e qual), teve um desempenho semelhante ao GI10% (pré humedecido) do ensaio de incubação em vasos. Então, o facto de

humedecer o grânulo previamente à aplicação no solo pode apenas acelerar o aumento do pH do solo, evitando o período de latência entre a adição e a absorção de água pelo grânulo para iniciar a reação.

6.4.2. Condutividade elétrica

Os resultados referentes à condutividade elétrica ao longo do perfil do solo medidos, encontram-se na Figura 32, Figura 33, Figura 34, Figura 35 e Figura 36.

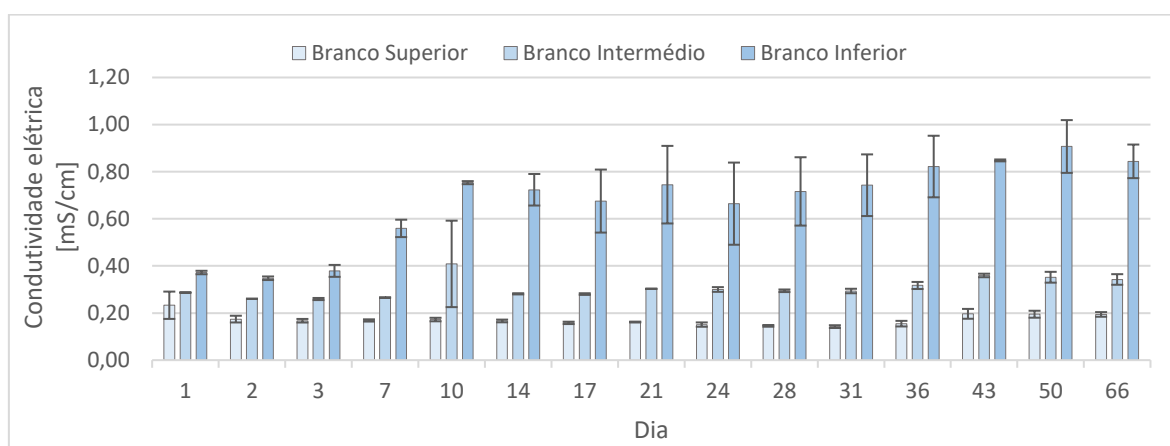


Figura 32 – Valores para a CE (média \pm desvio médio), no branco (cada barra representa a média de três réplicas experimentais), ao longo do perfil de solo, nos estratos superior, intermédio e inferior, durante um período de 66 dias.

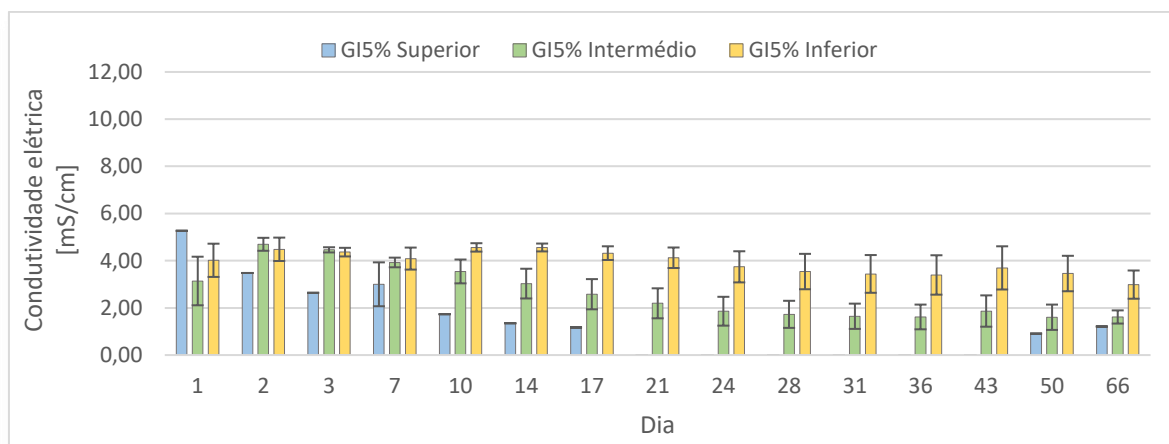


Figura 33 – Valores para a CE (média \pm desvio médio), no solo mais grânulo inteiro, com uma dose de aplicação de 5% (cada barra representa a média de três réplicas experimentais), ao longo do perfil de solo, nos estratos superior, intermédio e inferior, durante um período de 66 dias.

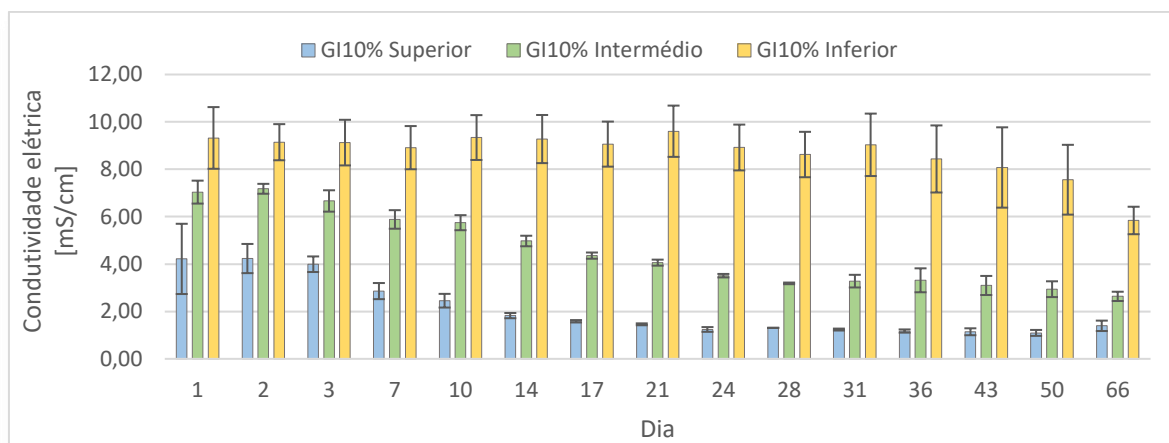


Figura 34 – Valores para a CE (média \pm desvio médio), no solo mais grânulo inteiro, com uma dose de aplicação de 10% (cada barra representa a média de três réplicas experimentais), ao longo do perfil de solo, nos estratos superior, intermédio e inferior, durante um período de 66 dias.

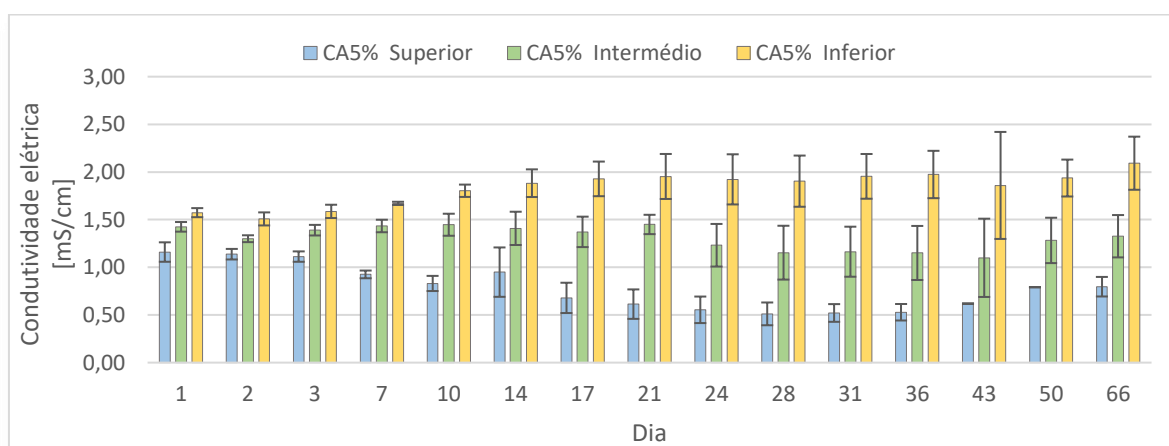


Figura 35 – Valores para a CE (média \pm desvio médio), no solo mais corretivo alcalinizante, com uma dose de aplicação de 1,7% (cada barra representa a média de três réplicas experimentais), ao longo do perfil de solo, nos estratos superior, intermédio e inferior, durante um período de 66 dias.

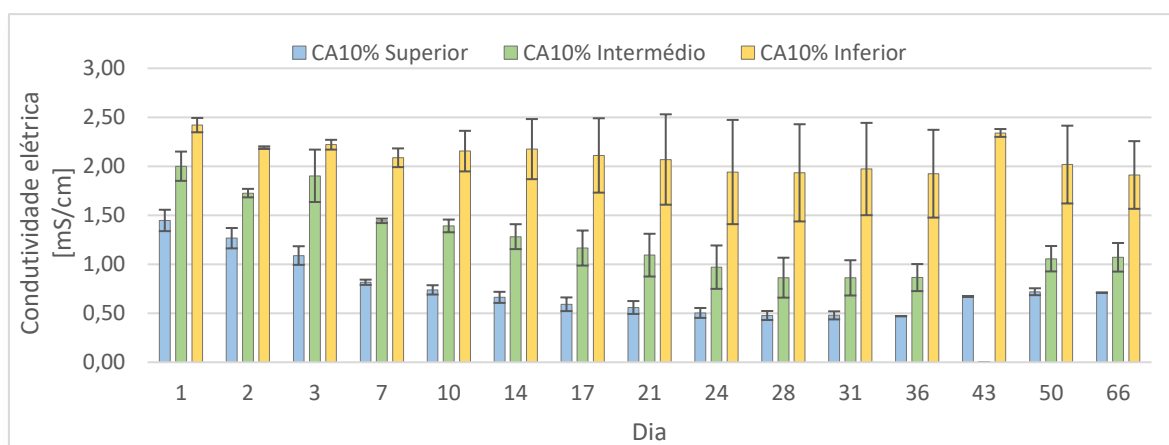


Figura 36 – Valores para a CE (média \pm desvio médio), no solo mais corretivo alcalinizante, com uma dose de aplicação de 3,4% (cada barra representa a média de três réplicas experimentais), ao longo do perfil de solo, nos estratos superior, intermédio e inferior, durante um período de 66 dias.

Os resultados obtidos para a CE são mais expressivos nesta série do que no ensaio de incubação em vaso. Nos ensaios em coluna como o perfil de solo é superior comparativamente aos ensaios em vaso, então torna-se mais evidente a diferença de parâmetros como a CE, pois está dependente da concentração dos iões em solução e sua mobilidade, como verificado anteriormente no caso dos cloretos.

Em todas as figuras, relativamente ao branco e aos tratamentos, verifica-se que a CE aumenta ao longo do perfil, indicando que existe uma mobilização dos elementos (que contribuem para a salinização) entre estratos, no sentido é do estrato superior para o inferior.

No branco, a CE dos estratos superior e intermédio, diminui ao longo do tempo, consequentemente no estrato inferior a CE aumenta ao longo do tempo, atingindo ao fim dos 66 dias valores próximos de 1 mS/cm.

Relativamente ao grânulo inteiro (GI5% e GI10%), a CE prende-se com a dose de aplicação, como observado no ensaio de incubação, quanto maior a dose de aplicação, maior será a condutividade elétrica, sendo esta superior em relação ao branco.

O tratamento GI5% passadas 24h apresentava valores dispares de CE entre os estratos. Como verificado no branco, a tendência é diminuir a CE nos estratos superiores e intermédio e aumentar no estrato inferior com o decorrer do tempo, no entanto, tal não se verificou ao fim dos 66 dias. Existindo uma diminuição gradual ao longo do tempo. Isto pode, mais uma vez indicar que a CE não está apenas dependente apenas dos cloretos, mas também de outros elementos, como por exemplo o Ca (verifica-se no corretivo alcalinizante comercial a CE é superior relativamente ao branco), e de outros elementos que estejam a ser imobilizados com o pH, pois apesar de a CE no estrato inferior ser sempre superior aos estratos imediatamente acima (superior e intermédio), esta diminui gradualmente ao longo do tempo.

Relativamente ao GI10%, a CE apresentou um comportamento semelhante, no entanto, a diferença entre os estratos é mais evidente, apresentando passadas 24h uma variação entre cada estrato de aproximadamente 3 mS/cm. Apesar dos valores da condutividade elétrica ser elevada no início, ao fim dos 21 dias, os estratos superior e inferior estão abaixo dos 4 mS/cm. Por sua vez, o estrato inferior manteve-se constante com a até ao dia 36, e a partir deste dia, a CE começou a baixar gradualmente até aos 66 dias, o valor da CE neste estrato é de $5,84 \pm 0,58$ mS/cm.

O corretivo alcalinizante, nas duas doses aplicadas, apresentou um comportamento semelhante entre si ao longo do perfil de solo. Mas no CA é possível verificar que de facto o Ca contribui para a CE, pois embora o CA não apresente valores altos de CE, existem diferenças entre as duas doses de

aplicação do CA no solo, sendo que o CA10% apresenta valores superiores de CE comparativamente ao CA5%.

Nesta série 1, a CE e a concentração de cloretos na solução do solo, também apresentam uma boa correlação ($r^2 = 0,762$), no entanto existem outros elementos que são preponderantes para a condutividade elétrica, como o Na por exemplo.

6.4.3. Cloretos

Na Figura 37, Figura 38, Figura 39, Figura 40 e Figura 41, é apresentada a concentração de cloretos no branco e nos tratamentos aplicados no solo, ao longo do perfil do solo, durante 66 dias.

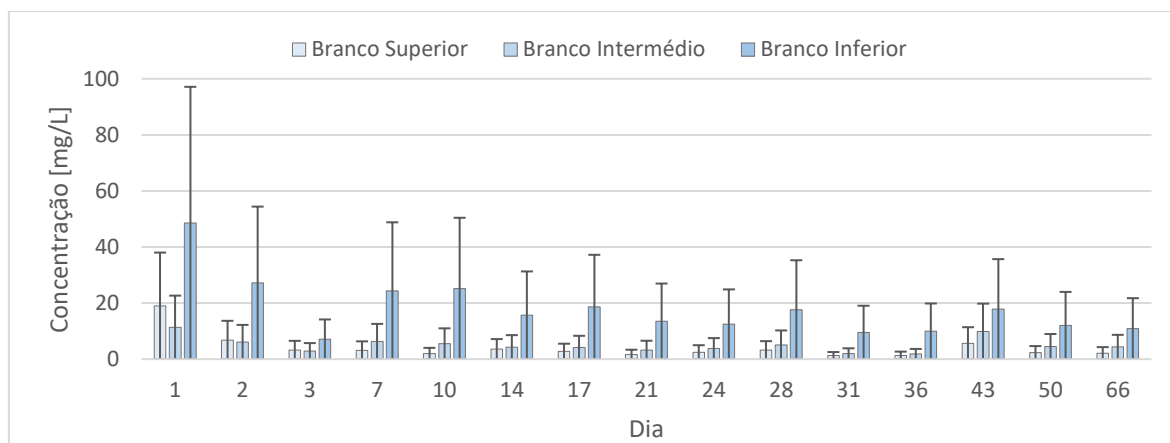


Figura 37 – Valores para a concentração do íon cloro (média \pm desvio médio), no branco (cada barra representa a média de três réplicas experimentais), ao longo do perfil de solo, nos estratos superior, intermédio e inferior, durante um período de 66 dias.

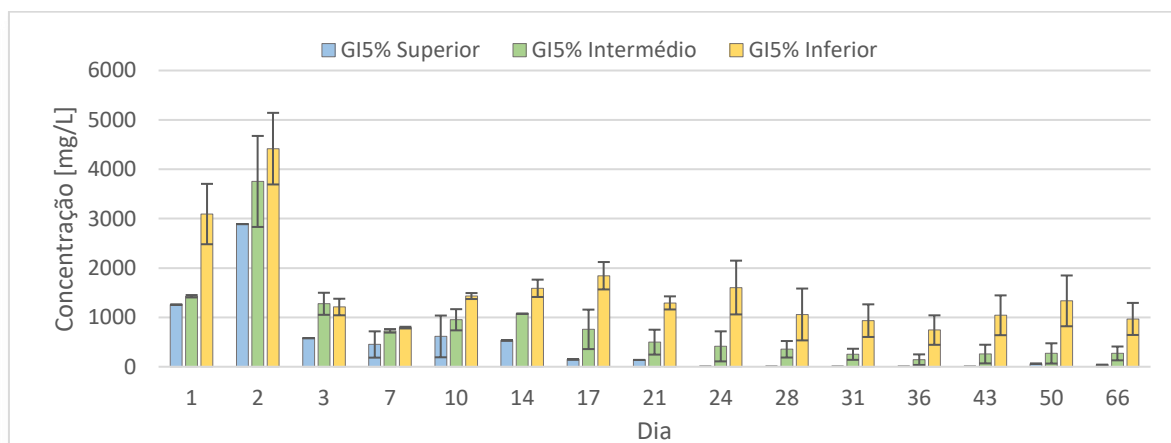


Figura 38 – Valores para a concentração do íon cloro (média \pm desvio médio), no solo mais grânulo inteiro, com uma dose de aplicação de 5% (cada barra representa a média de três réplicas experimentais), ao longo do perfil de solo, nos estratos superior, intermédio e inferior, durante um período de 66 dias.

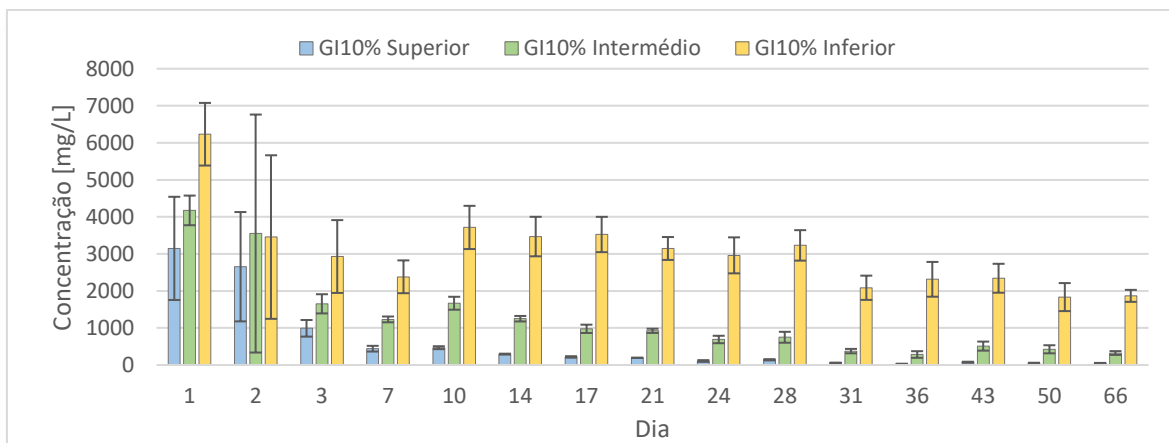


Figura 39 – Valores para a concentração do íon cloro (média \pm desvio médio), no solo mais grânulo inteiro, com uma dose de aplicação de 10% (cada barra representa a média de três réplicas experimentais), ao longo do perfil de solo, nos estratos superior, intermédio e inferior, durante um período de 66 dias.

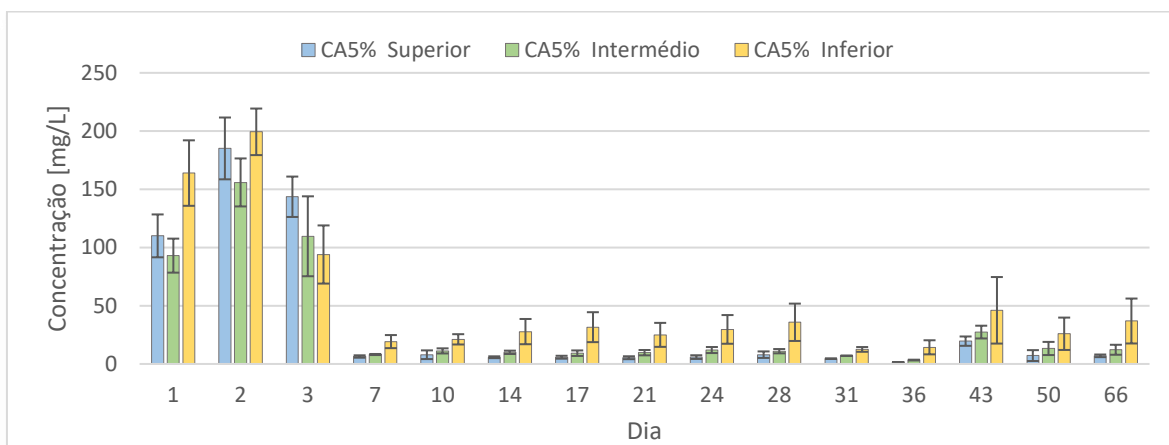


Figura 40 – Valores para a concentração do íon cloro (média \pm desvio médio), no solo mais corretivo alcalinizante, com uma dose de aplicação de 1,7% (cada barra representa a média de três réplicas experimentais), ao longo do perfil de solo, nos estratos superior, intermédio e inferior, durante um período de 66 dias.

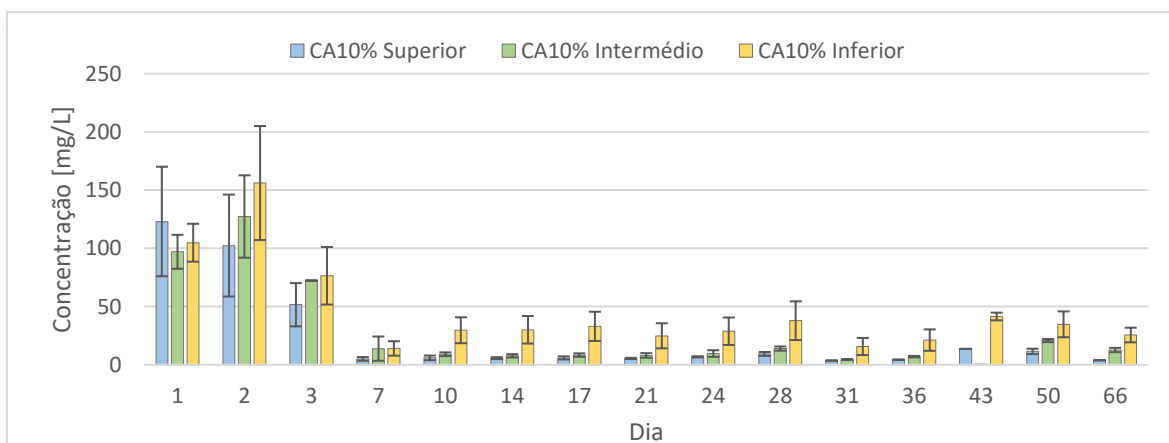


Figura 41 - Valores para a concentração do íon cloro (média \pm desvio médio), no solo mais corretivo alcalinizante, com uma dose de aplicação de 3,4% (cada barra representa a média de três réplicas experimentais), ao longo do perfil de solo, nos estratos superior, intermédio e inferior, durante um período de 66 dias.

As diferenças entre a concentração de cloretos na solução do solo do branco relativamente à caracterização inicial (extração com água) do solo SD1 ($0,9 \pm 0,1$ mg/L), mais uma vez, verifica-se devido à diferença entre a água adicionada às colunas e a quantidade de água utilizada na extração. As concentrações elevadas de cloretos verificadas nos tratamentos com o GI5% e GI10%, prende-se com a quantidade de grânulos adicionada, pois os grânulos com 30% de lamas contêm 1,5% de cloro, então é expectável obter valores de cloretos próximos ou superiores a 1500 mg/L, no caso do GI10% e de metade no GI5%. No entanto, o valor da concentração de cloretos na solução de solo ultrapassou largamente o valor estimado nos primeiros três dias, nos tratamentos citados.

Verifica-se que os cloretos são extremamente móveis na solução, existe sempre um pico elevado na concentração, após as 48h. Este move-se no sentido do estrato superior para o inferior, em todos os tratamentos, isto é, a concentração de cloretos, aumenta do estrato superior para o estrato inferior. A diminuição da concentração de cloretos na solução do solo deve-se à adição de água e pelas sucessivas recolhas ou pela lixiviação.

Apesar de a concentração ser elevada aquando à aplicação dos materiais no solo, naturalmente irá existir uma diluição à medida que os cloretos são lixiviados ao longo dos horizontes de solo. Esta “lavagem” permite que a concentração do cloro à superfície (rizosfera) esteja mais diluída e não iniba o crescimento e desenvolvimento do coberto vegetal.

A concentração de cloretos ao fim dos 66 dias, no estrato superior do GI5% e do GI10%, é de 39 e 47 mg/L, respetivamente, estando abaixo dos 250 mg/L.

6.4.4.Elementos na solução do solo

Foi analisado por ICP-MS, a concentração dos elementos presentes na solução do solo, com o intuito de compreender se efetivamente com o aumento do pH, os elementos potencialmente tóxicos estariam a ser imobilizados/adsorvidos e se os tratamentos estão a introduzir nutrientes e/ou contaminantes no solo.

Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 12, os valores representam a média de três réplicas (caso existam) ao longo do perfil de solo, nos estratos superior, intermédio e inferior. Os respetivos desvios médios e coeficiente de variação encontram-se no Anexo A, Tabela 15, Tabela 16 e Tabela 17.

Na Tabela 12 é incluída a variação que ocorre entre os dois dias de amostragem, esta variação deve ser interpretada como a percentagem de imobilização de um determinado elemento entre o dia 2

Tabela 12 – Valores de concentração na solução do solo (cada valor representa a média de três réplicas experimentais), de elementos macronutrientes (Ca, K, Mg, P) e elementos micronutrientes ou potencialmente tóxicos (Al, As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn), ao longo do perfil de solo, nos estratos superior, intermédio e inferior. Apresenta-se para cada parâmetro, os valores no início da experiência (após 48h), após 30 dias e a variação relativa entre estes ((valor inicial – valor final)/valor inicial * 100)).

	Perfil	Branco			GI5%			GI10%			CA5%			CA10%		
		Sup.	Int.	Inf.	Sup.	Int.	Inf.	Sup.	Int.	Inf.	Sup.	Int.	Inf.	Sup.	Int.	Inf.
Ca (mg/L)	Dia 2	7,30	11,90	16,28	261,00	258,01	318,51	347,16	684,70	924,63	188,68	213,00	238,99	229,93	334,65	422,11
	Dia 31	6,80	14,78	38,80	94,82	118,30	323,18	108,06	375,45	1082,48	75,81	195,86	328,60	74,56	156,70	429,61
	Variação	7%	-24%	-138%	64%	54%	-1%	69%	45%	-17%	60%	8%	-37%	68%	53%	-2%
K (mg/L)	Dia 2	9,37	3,89	3,91	137,97	30,46	114,24	113,15	284,63	363,24	4,79	3,94	4,13	3,97	4,45	4,19
	Dia 31	1,69	2,39	3,94	42,54	48,56	58,77	44,35	105,59	172,82	1,70	4,66	2,20	1,38	1,85	1,90
	Variação	82%	38%	-1%	69%	-59%	49%	61%	63%	52%	64%	-18%	47%	65%	58%	55%
Mg (mg/L)	Dia 2	5,31	8,71	11,86	140,56	136,66	178,28	186,61	261,19	338,50	56,14	63,81	79,68	54,23	79,50	102,26
	Dia 31	5,37	11,29	31,38	43,66	68,56	164,45	43,81	160,87	406,19	19,47	59,31	101,05	13,82	29,93	77,93
	Variação	-1%	-30%	-165%	69%	50%	8%	77%	38%	-20%	65%	7%	-27%	75%	62%	24%
P (µg/L)	Dia 2	n.d.	n.d.	n.d.	36,01	14,74	25,21	96,04	59,33	75,96	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	Dia 31	n.d.	n.d.	n.d.	21,98	n.d.	19,05	37,52	79,68	308,66	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	Variação	-	-	-	39%	-	24%	61%	-34%	-306%	-	-	-	-	-	-
Al (mg/L)	Dia 2	0,14	0,21	0,33	14,24⁽¹⁾	16,80⁽¹⁾	13,77⁽¹⁾	14,13⁽¹⁾	28,63⁽¹⁾	29,03⁽¹⁾	0,022	0,020	0,015	0,013	0,012	0,013
	Dia 31	0,13	0,31	1,09	0,03	1,96	2,67	0,47	0,05	0,03	0,023	0,016	0,013	0,010	0,012	0,012
	Variação	8%	-47%	-231%	100%	88%	81%	97%	100%	100%	-5%	21%	11%	18%	-1%	9%
As (µg/L)	Dia 2	1,21	1,56	1,70	7,33	6,18	5,17	8,71	7,97	8,57	3,56	3,37	3,17	4,59	5,04	4,80
	Dia 31	1,18	1,44	1,44	19,08	2,94	3,66	5,36	22,12	49,40	4,82	4,28	3,79	6,28	6,13	5,25
	Variação	2%	8%	15%	-160%	52%	29%	38%	-178%	-476%	-36%	-27%	-20%	-37%	-22%	-10%
Cd (µg/L)	Dia 2	1,08	1,74	2,56	33,49	62,04⁽¹⁾	49,37	44,27	40,60	58,45⁽¹⁾	0,58	0,78	1,57	0,35	0,54	0,89
	Dia 31	1,07	2,22	6,50	0,04	3,47	11,61	1,02	0,10	0,55	n.d.	0,15	0,27	n.d.	n.d.	0,25
	Variação	1%	-28%	-154%	100%	94%	76%	98%	100%	99%	-	80%	83%	-	-	72%

n.d. – Abaixo do limite de deteção; (1) – Acima do valor máximo admitido para águas de rega, DL n.º236/98, Anexo XVI.

	Perfil	Branco			GI5%			GI10%			CA5%			CA10%		
		Sup.	Int.	Inf.	Sup.	Int.	Inf.	Sup.	Int.	Inf.	Sup.	Int.	Inf.	Sup.	Int.	Inf.
<i>Co (µg/L)</i>	<i>Dia 2</i>	18,31	30,49	40,87	463,79	657,82	554,82	558,83	659,15	836,55	16,35	28,69	58,92	7,76	11,80	21,59
	<i>Dia 31</i>	19,66	39,78	121,88	7,58	99,32	188,93	29,18	12,66	16,37	0,83	1,92	3,75	0,62	1,06	2,85
	Variação	-7%	-30%	-198%	98%	85%	66%	95%	98%	98%	95%	93%	94%	92%	91%	87%
<i>Cr (µg/L)</i>	<i>Dia 2</i>	0,33	0,36	0,40	3,10	1,66	1,97	2,03	3,14	3,76	0,34	0,41	0,30	0,21	0,26	0,26
	<i>Dia 31</i>	0,26	0,55	0,92	n.d.	0,62	1,01	0,54	0,74	1,12	0,28	0,36	0,48	0,19	0,73	0,66
	Variação	21%	-55%	-130%	-	63%	49%	73%	77%	70%	18%	11%	-61%	11%	-187%	-154%
<i>Cu (mg/L)</i>	<i>Dia 2</i>	0,24	0,39	0,53	5,33	7,26	5,98	6,14	7,59	7,81	0,026	0,028	0,044	0,025	0,032	0,037
	<i>Dia 31</i>	0,25	0,47	1,26	0,17	1,16	1,78	0,46	0,33	0,72	0,025	0,026	0,025	0,026	0,030	0,030
	Variação	-2%	-20%	-140%	97%	84%	70%	93%	96%	91%	3%	8%	43%	-3%	8%	18%
<i>Fe (µg/L)</i>	<i>Dia 2</i>	13,77	12,26	12,05	182,24	57,88	48,33	51,80	104,01	86,78	n.d.	n.d.	n.d.	14,98	n.d.	n.d.
	<i>Dia 31</i>	10,17	12,17	16,12	n.d.	13,17	45,83	21,51	20,40	362,42	n.d.	n.d.	10,84	n.d.	n.d.	12,19
	Variação	26%	1%	-34%	-	77%	5%	58%	80%	-318%	-	-	-	-	-	-
<i>Mn (mg/L)</i>	<i>Dia 2</i>	0,96	1,59	2,12	22,11⁽¹⁾	34,25⁽¹⁾	27,97⁽¹⁾	27,46⁽¹⁾	31,34⁽¹⁾	40,30⁽¹⁾	3,15	4,16	6,02	2,30	3,48	5,35
	<i>Dia 31</i>	0,94	1,93	5,54	0,52	5,33	12,91	1,68	1,21	5,32	0,23	0,87	2,06	0,12	0,35	1,57
	Variação	2%	-21%	-162%	98%	84%	54%	94%	96%	87%	93%	79%	66%	95%	90%	71%
<i>Ni (µg/L)</i>	<i>Dia 2</i>	30,71	35,56	46,97	489,54	700,97	608,90	605,55	728,68	912,84	18,03	31,38	64,17	8,10	12,99	23,81
	<i>Dia 31</i>	20,33	43,26	115,32	10,44	92,19	180,58	31,38	14,94	31,24	1,53	3,01	5,00	1,31	1,95	4,60
	Variação	34%	-22%	-146%	98%	87%	70%	95%	98%	97%	92%	90%	92%	84%	85%	81%
<i>Pb (mg/L)</i>	<i>Dia 2</i>	0,13	0,21	0,32	7,54	9,06	7,44	7,57	12,98	14,69	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01
	<i>Dia 31</i>	0,20	0,35	0,95	0,01	1,55	2,44	0,36	0,08	0,04	0,00	0,002	0,003	0,002	0,001	0,003
	Variação	-46%	-67%	-198%	100%	83%	67%	95%	99%	100%	84%	82%	88%	80%	87%	79%
<i>Zn (mg/L)</i>	<i>Dia 2</i>	0,42	0,71	1,02	9,37	10,60	11,49	11,16	12,08	15,00	0,06	0,11	0,37	0,02	0,04	0,07
	<i>Dia 31</i>	0,40	0,88	2,59	0,01	1,55	2,82	0,46	0,02	0,03	0,004	0,01	0,01	n.d.	0,002	0,01
	Variação	4%	-25%	-153%	100%	85%	75%	96%	100%	100%	94%	95%	97%	-	94%	90%

n.d. – Abaixo do limite de limite de deteção; (1) – Acima do valor máximo admitido para águas de rega, DL n.º236/98, Anexo XVI.

e 31. Caso este valor seja negativo, significa que houve um incremento na concentração desse elemento, no estrato correspondente.

Como referido anteriormente, apesar de o solo SD1 apresentar uma concentração elevada de elementos de elementos potencialmente tóxicos, não implica que estes estejam totalmente disponíveis. Fazendo uma comparação entre a caracterização inicial do solo (pseudo-total, ver Tabela 10), os elementos mais preocupantes são o Pb e o As, na análise à solução do solo, estes elementos apresentam concentrações na solução do solo muito inferiores aos determinados na caracterização inicial do solo.

No branco, devido à acidez da solução do solo, os elementos potencialmente tóxicos foram sendo mobilizados ao longo da experiência.

Assumindo que existe uma mobilização constante nos estratos, a movimentação gravítica da água de percolação, faz com que exista uma acumulação de elementos potencialmente tóxicos na solução do solo. Em que em alguns casos chega a ser o dobro, por exemplo o Al (-231%), o Co (-198%) e o Pb (-198%).

Pela análise dos valores da concentração dos elementos nos dias 2 e 31, é possível verificar que efetivamente que o solo SD1 é pobre em nutrientes, e que o tratamento aplicado (Grânulo Inteiro) é a uma fonte de nutrientes como Ca, K, Mg e K, apesar deste último estar na solução do solo em concentrações quase desprezáveis. O branco, no estrato superior apresenta concentrações iniciais na solução de solo de 7,30 mg/L de Ca, 9,37 mg/L de K, 5,31 mg/L de Mg e o P está abaixo do limite de deteção. Comparativamente ao mesmo estrato, o GI5% apresenta valores de concentração de 261 mg/L de Ca, 138 mg/L de K, 141 mg/L de Mg e em menores concentrações 36,01 µg/L de P.

O corretivo alcalinizante utilizado refere no rótulo comercial que é composto por CaCO_3 , no entanto este além de Ca, também induz ao aumento de Mg na solução do solo.

Verifica-se que existe incremento na concentração dos elementos potencialmente tóxicos na solução do solo provenientes do GI5% e GI10%, embora a concentração destes é seja inferior no GI5%. No entanto, estes apenas ultrapassam a concentração máxima admitida para águas de rega no Al (10 mg/L), Cd (50 µg/L) e Mn (10 mg/L) no dia 2, onde o pH da solução do solo é similar ao branco. Passados os 31 dias, a concentração destes diminuiu, encontrando-se dentro dos limites máximos e em algumas situações é inferior ao próprio branco. O único elemento cuja diminuição não foi tão pronunciada foi o Mn, cuja mobilidade pode não estar apenas dependente do pH.

O pH é um dos fatores preponderantes na imobilização dos elementos potencialmente tóxicos, tal é possível verificar pela diferença entre os tratamentos GI5% e GI10%, como este último é mais eficaz a elevar o pH da solução do solo, apresenta taxas de imobilização superiores.

No estrato inferior do GI5% a percentagem de imobilização ronda os 70%, em elementos como o Al (81%), Cd (76%), Co (66%), Cu (70%), Ni (70%), Pb (67%) e Zn (75%). Por sua vez no GI10% apresentou taxas de imobilização próximas de 100, como por exemplo o Al (100%), Cd (99%), Co (98%), Cr (70%), Cu (91%), Mn (87%), Ni (97%), Pb (100%) e Zn (100%).

Relativamente ao CA, este não introduz contaminantes no solo e como é mais eficaz na rapidez a que aumenta o pH da solução do solo para valores neutros, a concentração dos elementos potencialmente tóxicos na solução do solo é inferior ao branco, passadas 48h.

Apesar de a tendência ser da diminuição da concentração nos elementos potencialmente tóxicos (imobilização) com o aumento do pH, existem elementos que formam predominantemente aniões, como o caso do As, a tendência inverte e este é mobilizado.

7.4.5. Relações lineares entre os parâmetros analisados

Com a concentração dos elementos ao longo do perfil de solo, e comparando com o pH, CE e Cl^- , foi possível estabelecer algumas correlações, a matriz de correlações pode ser encontrada no anexo A, Tabela 18.

De facto, existem elementos que se correlacionam negativamente com o pH (escala logarítmica), os mais relevantes são o Zn ($r^2=0,86$) (Figura 42), Pb ($r^2=0,82$) (Figura 42), Al ($r^2=0,74$), Co ($r^2=0,71$), Cu ($r^2=0,70$), Ni ($r^2=0,70$) e o Cd ($r^2=0,68$).

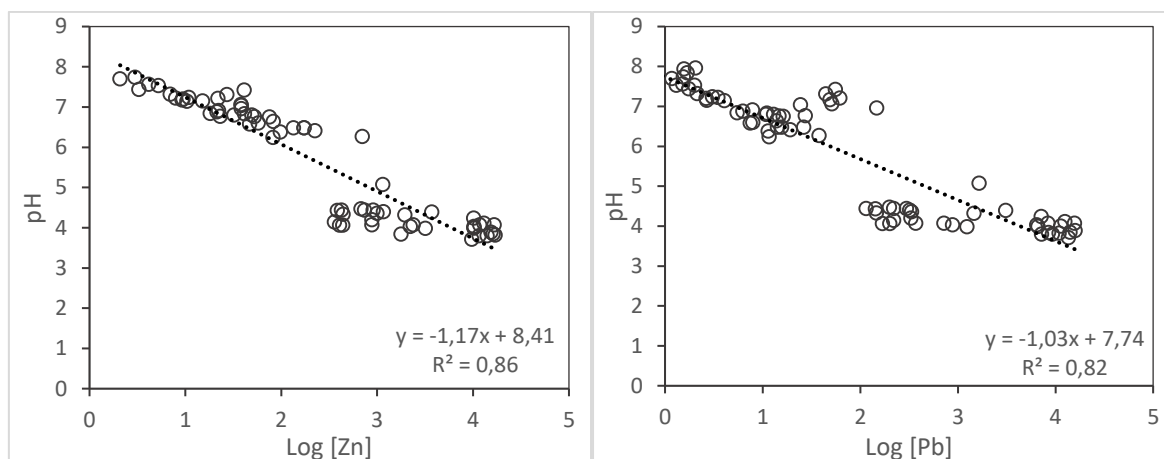


Figura 42 – Esquerda, relação linear negativa (escala logarítmica) entre o pH e a concentração de Zn, série 1 em coluna. Direita, relação linear negativa (escala logarítmica) entre o pH e a concentração de Pb, série 1 em coluna

Além disso, estes elementos, quando analisados em conjunto, é possível verificar que nestas condições apresentam um comportamento semelhante, ou seja, quando a concentração de algum destes elementos diminui na solução do solo, é expectável que a concentração de outros elementos também diminua. No caso do Zn, correlaciona-se bem com o Co ($r^2=0,95$), Ni ($r^2=0,93$), Cu ($r^2=0,92$), Mn ($r^2=0,91$) e o Al ($r^2=0,83$). O Pb com o Al ($r^2=0,98$), Co e Ni ($r^2=0,96$), Cu ($r^2=0,95$), Mn ($r^2=0,92$),

Zn ($r^2=0,90$) e o Cd ($r^2=0,88$). Por sua vez o Co com o Mn ($r^2=0,98$) e o Al ($r^2=0,91$). O Cu com o Co e Ni ($r^2=0,98$), Mn ($r^2=0,95$) e o Al ($r^2=0,92$). O Ni com Co ($r^2=0,99$), Mn ($r^2=0,97$) e o Al ($r^2=0,93$). Em último o Cd com o Mn, Co e Ni ($r^2=0,96$), Cu ($r^2=0,95$), Zn ($r^2=0,91$) e o Al ($r^2=0,82$).

De todos os elementos citados anteriormente, o Mn não apresenta uma correlação evidente com o pH ($r^2=0,38$), no entanto, como verificado apresenta um comportamento semelhante aos elementos metálicos dependentes do pH. Os elementos que mais contribuem para a salinidade, perante a correlação com a CE, são o Na ($r^2=0,91$) (Figura 43), o Mg ($r^2=0,91$) (Figura 43), o Ca ($r^2=0,84$) (Figura 44) e em menor extensão o K ($r^2=0,80$) (Figura 44) e o Fe ($r^2=0,69$).

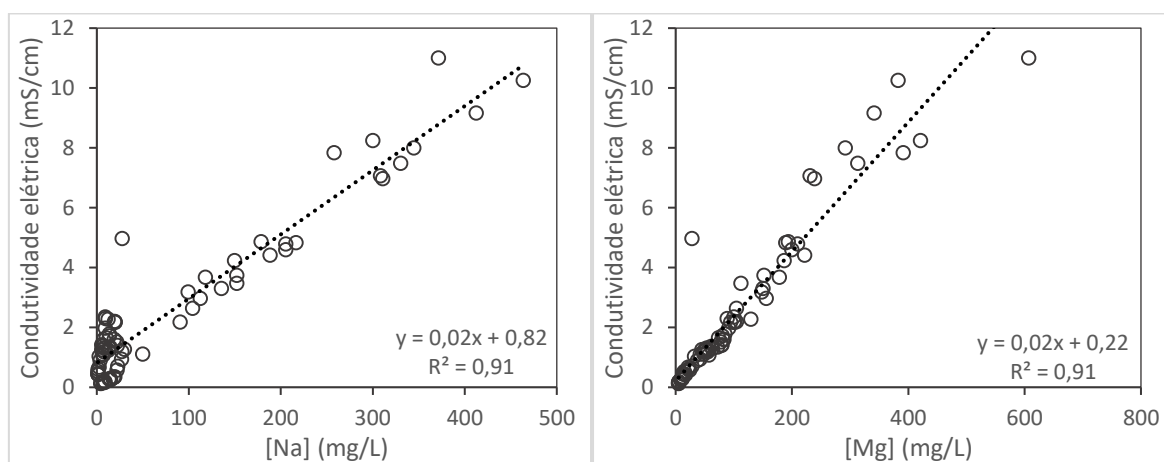


Figura 43 – Esquerda, relação linear positiva entre a CE e a concentração de Zn, série 1 em coluna. Direita, relação linear positiva entre a CE e a concentração de Mg, série 1 em coluna.

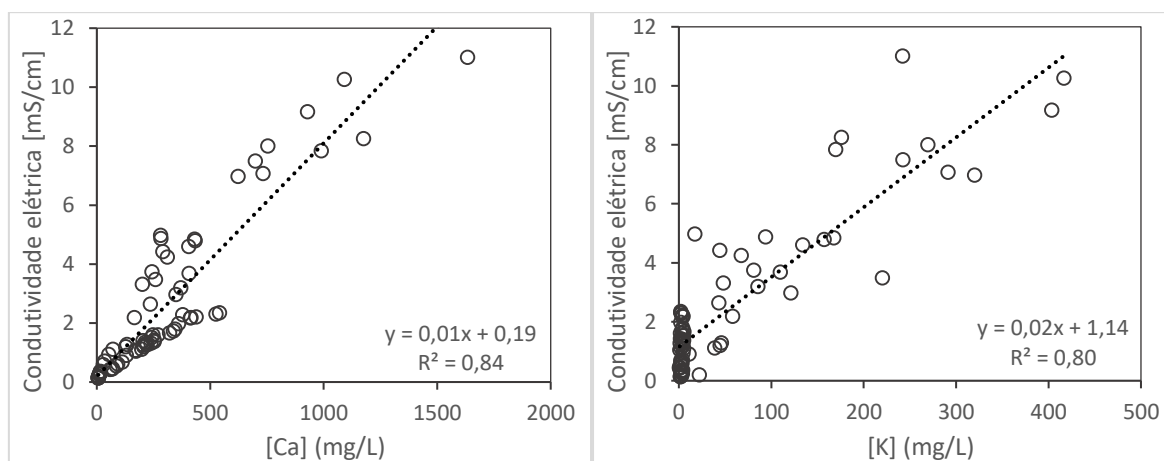


Figura 44 – Esquerda, relação linear positiva entre a CE e a concentração de Ca, série 1 em coluna. Direita, relação linear positiva entre a CE e a concentração de K, série 1 em coluna.

Relativamente aos cloretos, existem alguns elementos que apresentam indícios de um comportamento semelhante, no entanto as correlações não são muito expressivas, com fatores de correlação entre $r^2=0,54$ e $0,68$ (Figura 45).

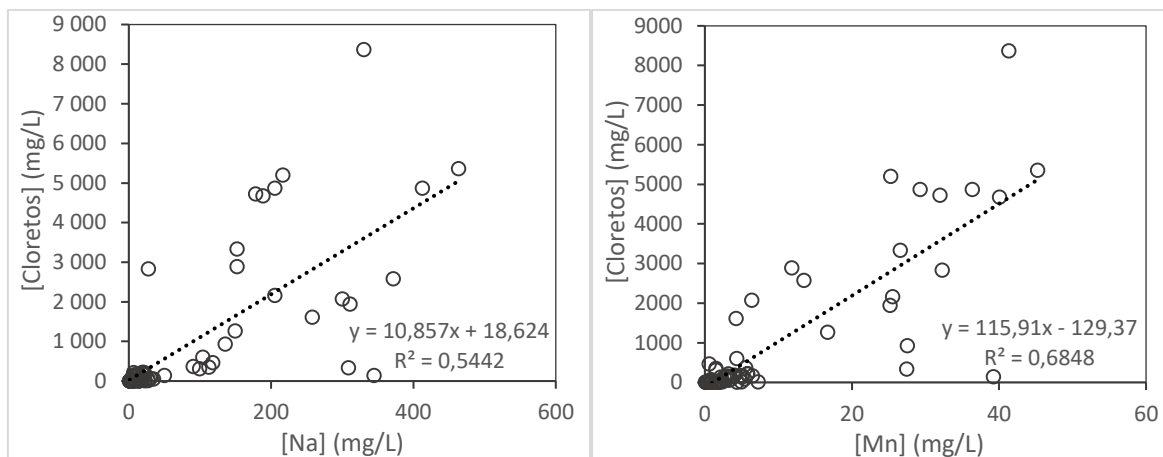


Figura 45 - Esquerda, relação linear positiva entre a concentração de cloretos e a concentração de Na, série 1 em coluna. Direita, relação linear positiva entre a concentração de cloretos e a concentração de Mn, série 1 em coluna.

Não é possível assumir que exista a formação/dissolução de sais como por exemplo com o NaCl, no entanto estas correlações poderão ser explicadas pela mobilidade dos iões na solução do solo e consequente acumulação ao longo do perfil de solo, como acontece com os cloretos.

6.5. Ensaios de incubação em coluna – série 2

Como referido na metodologia, esta série funcionou com o solo saturado. De forma a não rejeitar a experiência, optou-se por começar com o sistema saturado (recolhendo então os lixiviados) e ir reduzindo gradualmente a quantidade de água a adicionar ao longo do tempo. Com isto também foi possível determinar o comportamento dos elementos potencialmente tóxicos na solução do solo, em ambientes redutores.

Alguns dos resultados nas primeiras 48h poderão não ser representativos da evolução das propriedades químicas do solo. Com a compactação do solo e a criação de vazios na parte inferior do amostrador a solução do solo amostrada, representa apenas metade do estrato, imediatamente acima do amostrador.

6.5.1.pH

A Figura 46, Figura 47, Figura 48, Figura 49, Figura 50, Figura 51, Figura 52 e Figura 53, representam os resultados obtidos para o pH.

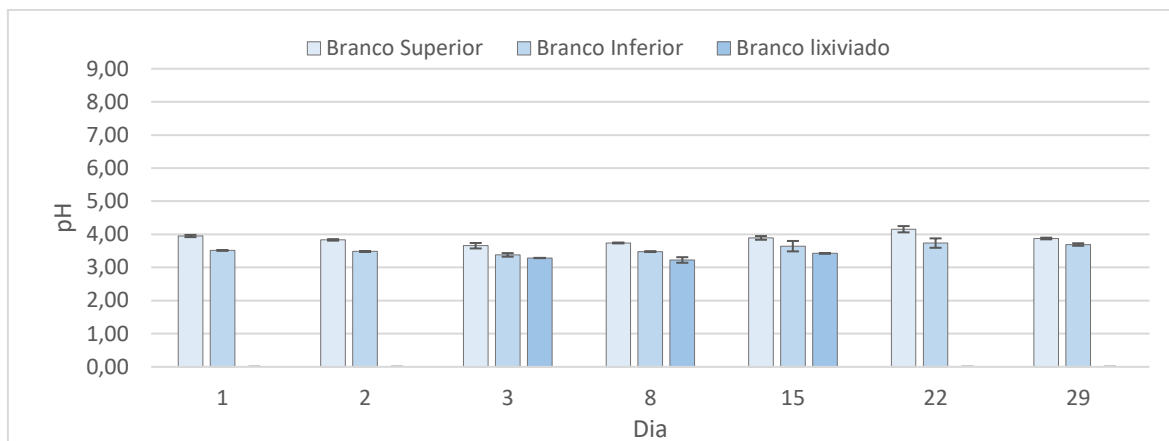


Figura 46 - Valores para o pH (média \pm desvio médio), no branco (cada barra representa a média de três réplicas experimentais), ao longo do perfil de solo, nos estratos superior e inferior, e nos lixiviados, durante um período de 29 dias.

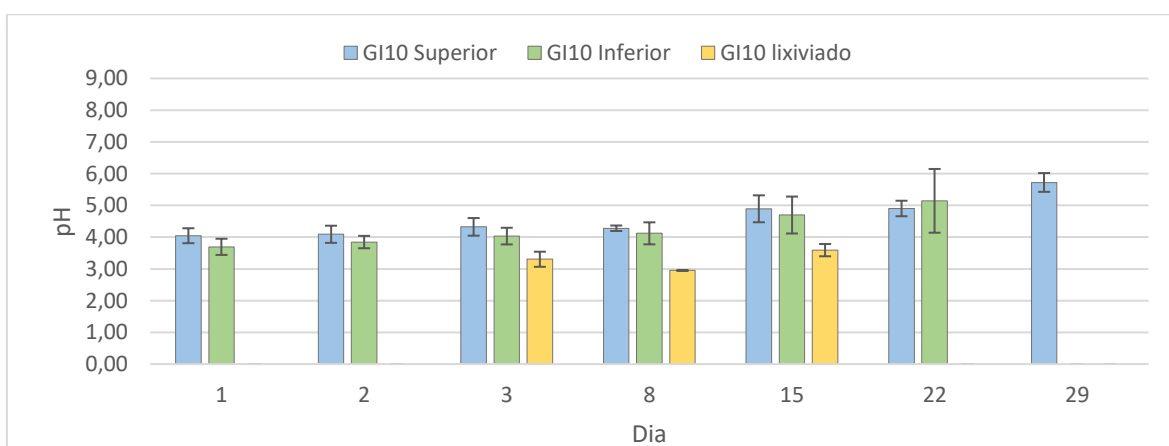


Figura 47 - Valores para o pH (média \pm desvio médio), no solo mais grânulo inteiro de 10% de lamas biológicas, com uma dose de aplicação de 5% (cada barra representa a média de três réplicas experimentais), ao longo do perfil de solo, nos estratos superior e inferior, e nos lixiviados, durante um período de 29 dias.

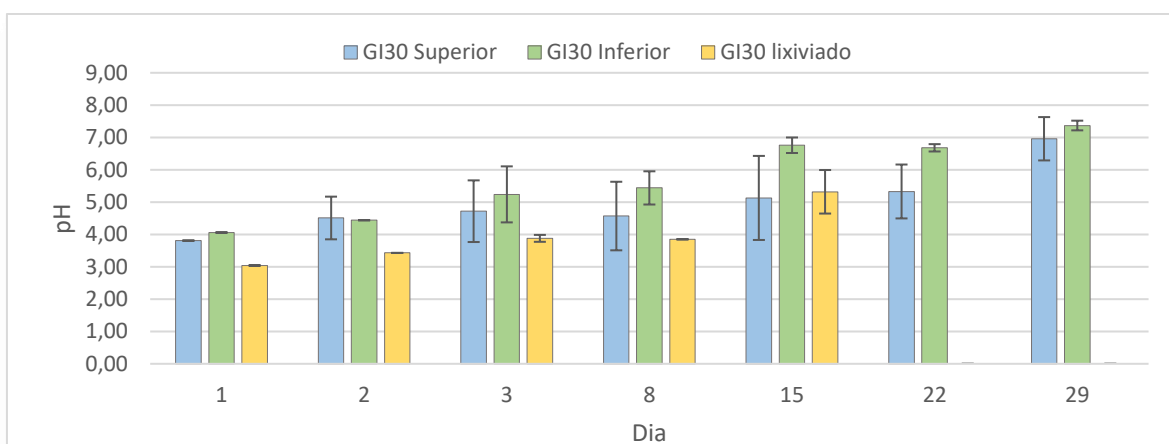


Figura 48 - Valores para o pH (média \pm desvio médio), no solo mais grânulo inteiro de 30% de lamas biológicas, com uma dose de aplicação de 5% (cada barra representa a média de três réplicas experimentais), ao longo do perfil de solo, nos estratos superior e inferior, e nos lixiviados, durante um período de 29 dias

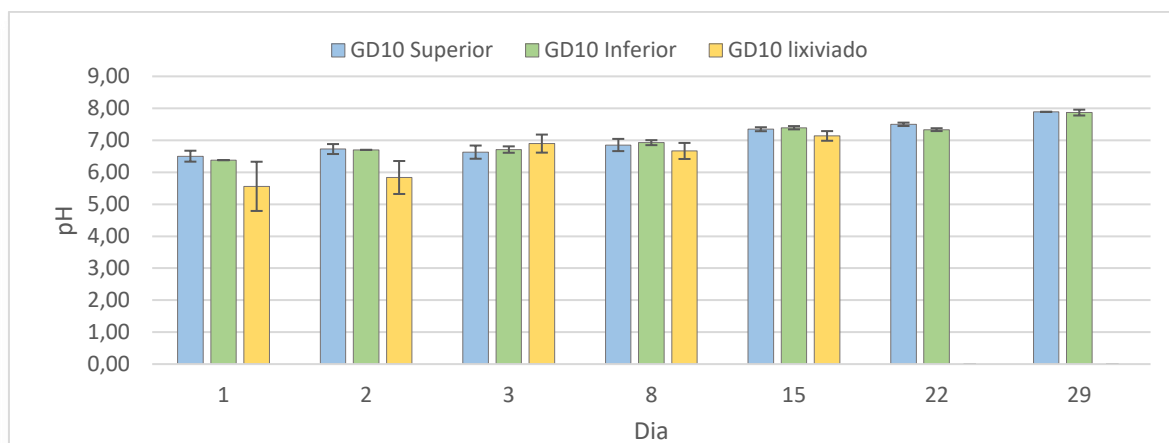


Figura 49 - Valores para o pH (média \pm desvio médio), no solo mais grânulo desfeito de 10% de lamas biológicas, com uma dose de aplicação de 5% (cada barra representa a média de três réplicas experimentais), ao longo do perfil de solo, nos estratos superior e inferior, e nos lixiviados, durante um período de 29 dias.

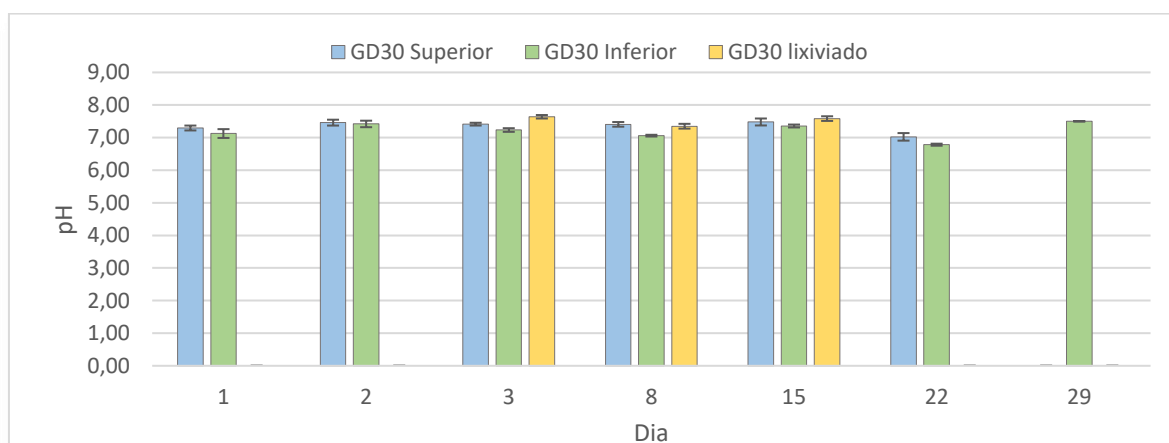


Figura 50 - Valores para o pH (média \pm desvio médio), no solo mais grânulo desfeito de 30% de lamas biológicas, com uma dose de aplicação de 5% (cada barra representa a média de três réplicas experimentais), ao longo do perfil de solo, nos estratos superior e inferior, e nos lixiviados, durante um período de 29 dias.

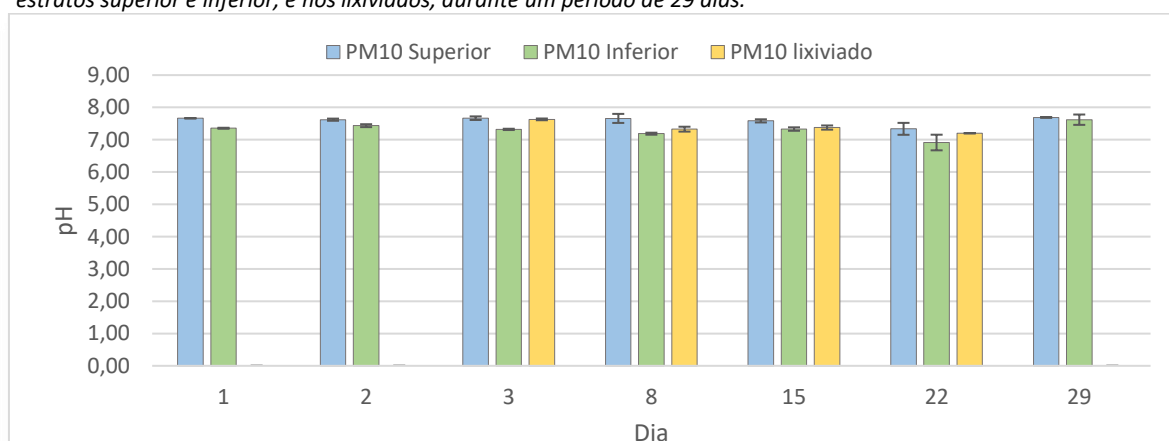


Figura 51 – Valores para o pH (média \pm desvio médio), no solo mais pré-mistura de 10% de lamas biológicas, com uma dose de aplicação de 5% (cada barra representa a média de três réplicas experimentais), ao longo do perfil de solo, nos estratos superior e inferior, e nos lixiviados, durante um período de 29 dias.

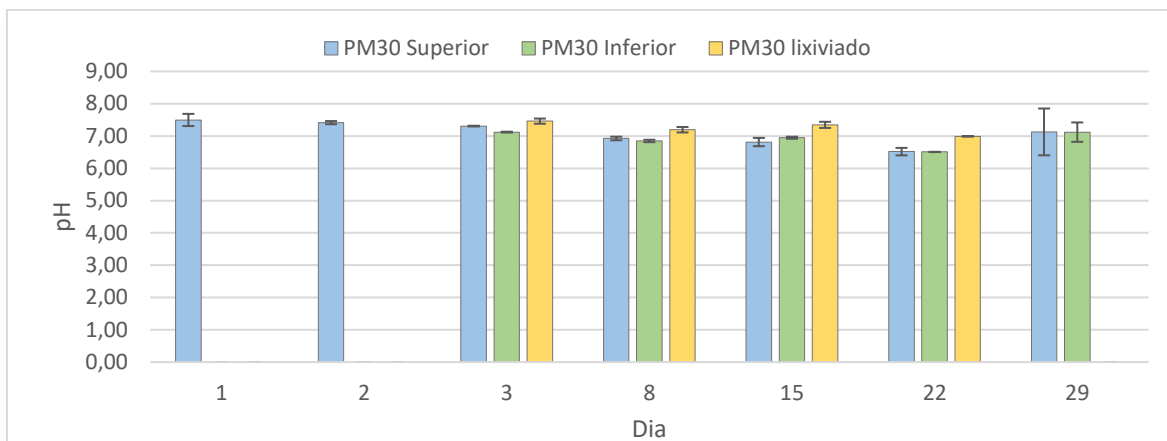


Figura 52 - Valores para o pH (média \pm desvio médio), no solo mais pré-mistura de 30% de lamas biológicas, com uma dose de aplicação de 5% (cada barra representa a média de três réplicas experimentais), ao longo do perfil de solo, nos estratos superior e inferior, e nos lixiviados, durante um período de 29 dias.

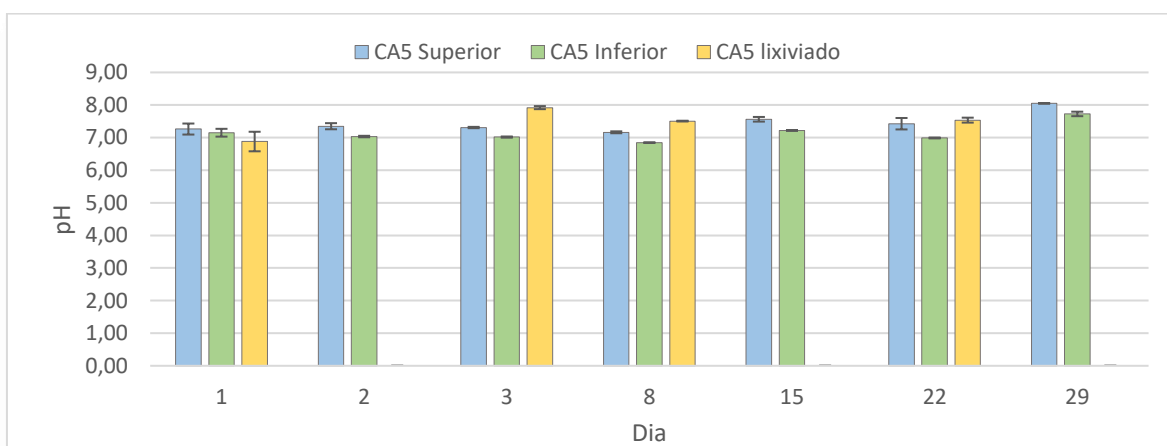


Figura 53 – Valores para o pH (média \pm desvio médio), no solo mais corretivo alcalinizante, com uma dose de aplicação de 1,3% (cada barra representa a média de três réplicas experimentais), ao longo do perfil de solo, nos estratos superior e inferior, e nos lixiviados, durante um período de 29 dias.

Apesar de o sistema estar saturado, os resultados obtidos na medição do pH ao longo do perfil de solo são similares aos resultados obtidos no ensaio de incubação em vasos e na série 1.

Os tratamentos GD10 e GD30, passadas 24h apresentam um pH na solução do solo superior a $6,50 \pm 0,17$ e $7,30 \pm 0,08$, respetivamente, nos estratos superiores.

Entre estes dois tratamentos, a eficiência no aumento do pH na solução de solo, deve-se à capacidade de tampão do grânulo. Como verificado na caracterização destes, os grânulos com um teor de lamas superior, tem um pH superior. Apesar de as cinzas volantes sem o processo de estabilização apresentarem características alcalinas (Cruz et al., 2017).

Foi possível observar a degradação do grânulo na parte III deste trabalho, quando estes foram retirados do solo (Figura 54).



Figura 54 – Direita, degradação dos grânulos ao fim de 29 dias, série 2. À esquerda, grânulo inteiro com 10% de lamas biológicas, à direita, grânulos com 30% de lamas biológicas.

Ao fim de 29 dias os grânulos com 30% de lamas, apresentavam uma granulometria menor e estavam visivelmente mais degradados, bem como uma resistência menor, enquanto que os grânulos de 10% de lamas estavam visivelmente iguais aquando a adição ao solo.

No entanto, comparativamente aos ensaios anteriores nos ensaios de incubação em vaso e série 1, o grânulo com 30% de lamas e com uma dose de aplicação de 5%, na série 2 apresenta resultados melhores e mais consistentes entre réplicas, ao fim de 29 dias o pH do estrato superior é de $6,96 \pm 0,67$ e no estrato inferior de $7,37 \pm 0,15$, apresentando uma subida gradual ao longo do tempo. Estes resultados podem ser devido a uma melhor distribuição do grânulo no solo, bem como às condições de saturação do sistema.

Nos dias em que foram recolhidos lixiviados, verifica-se que o pH destes corresponde ao pH do último estrato de solo, ou seja, o pH do lixiviado está dependente do pH da solução do solo, tal foi verificado em todos os tratamentos, inclusive no branco.

6.5.2. Condutividade elétrica

Os resultados da condutividade elétrica, estão representados nos gráficos das figuras: Figura 55, Figura 56, Figura 57, Figura 58, Figura 59, Figura 60, Figura 61 e Figura 62.

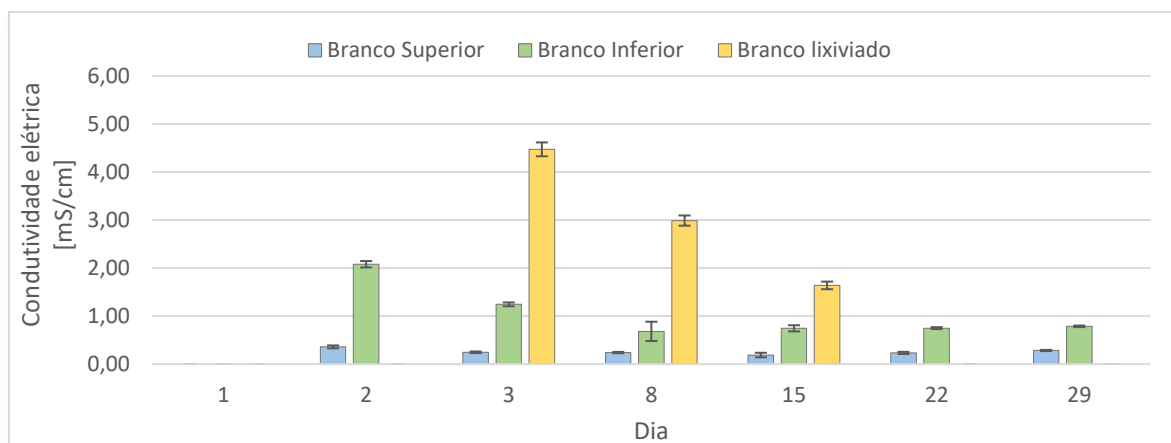


Figura 55 – Valores para a CE (média \pm desvio médio), no branco (cada barra representa a média de três réplicas experimentais), ao longo do perfil de solo, nos estratos superior e inferior, e nos lixiviados, durante um período de 29 dias.

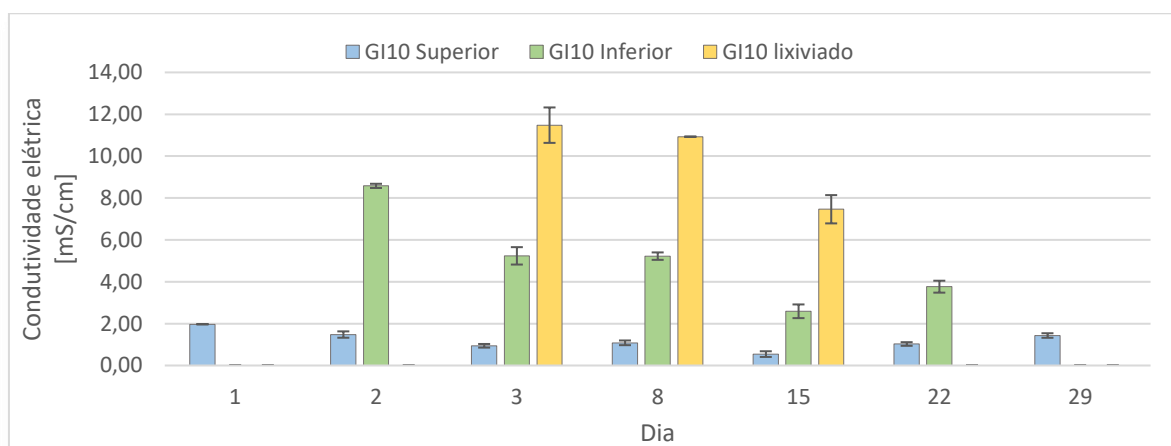


Figura 56 – Valores para a CE (média \pm desvio médio), no solo mais grânulo inteiro de 10% de lamas biológicas, com uma dose de aplicação de 5% (cada barra representa a média de três réplicas experimentais), ao longo do perfil de solo, nos estratos superior e inferior, e nos lixiviados, durante um período de 29 dias.

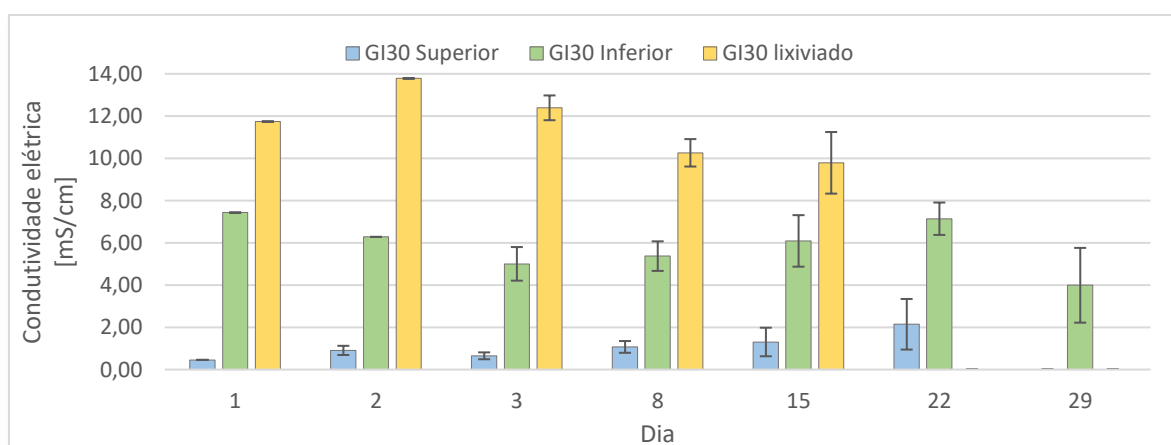


Figura 57 – Valores para a CE (média \pm desvio médio), no solo mais grânulo inteiro de 30% de lamas biológicas, com uma dose de aplicação de 5% (cada barra representa a média de três réplicas experimentais), ao longo do perfil de solo, nos estratos superior e inferior, e nos lixiviados, durante um período de 29 dias.

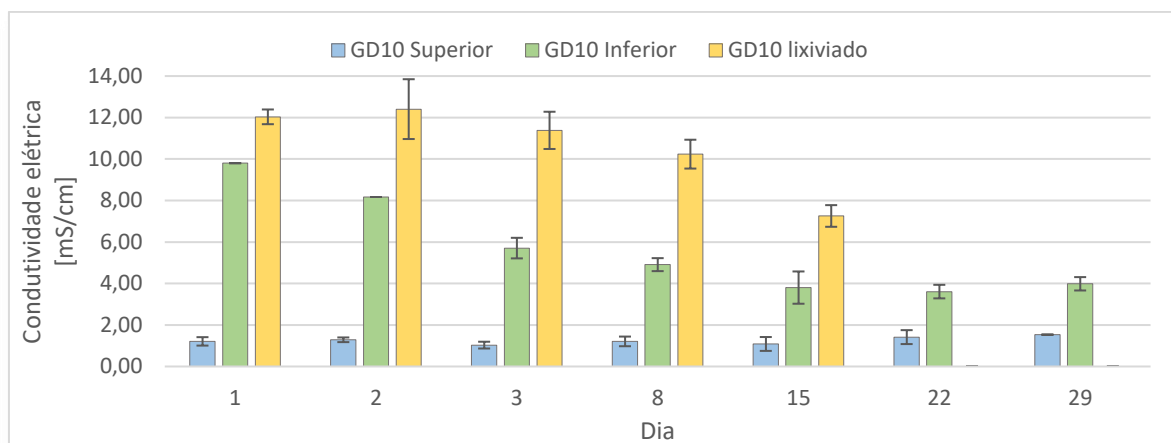


Figura 58 – Valores para a CE (média \pm desvio médio), no solo mais grânulo desfeito de 10% de lamas biológicas, com uma dose de aplicação de 5% (cada barra representa a média de três réplicas experimentais), ao longo do perfil de solo, nos estratos superior e inferior, e nos lixiviados, durante um período de 29 dias.

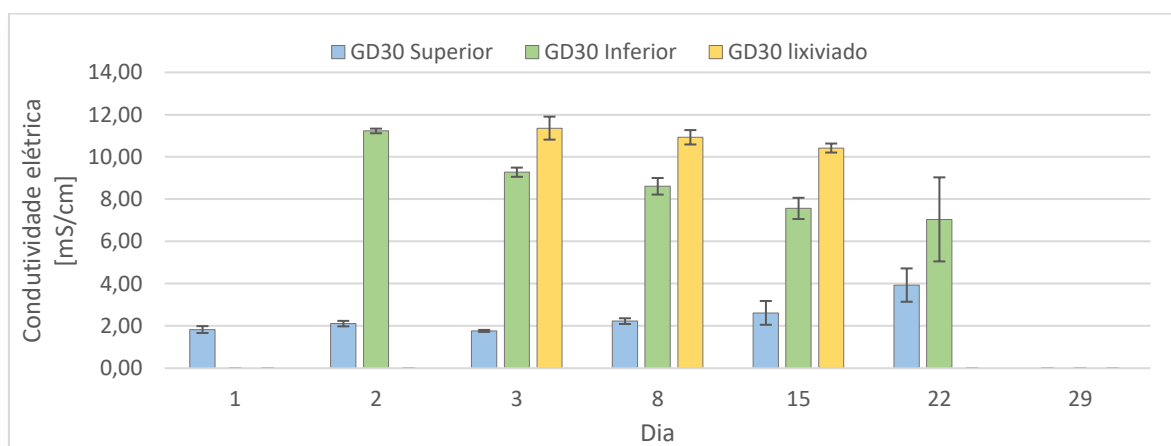


Figura 59 – Valores para a CE (média \pm desvio médio), no solo mais grânulo desfeito de 30% de lamas biológicas, com uma dose de aplicação de 5% (cada barra representa a média de três réplicas experimentais), ao longo do perfil de solo, nos estratos superior e inferior, e nos lixiviados, durante um período de 29 dias.

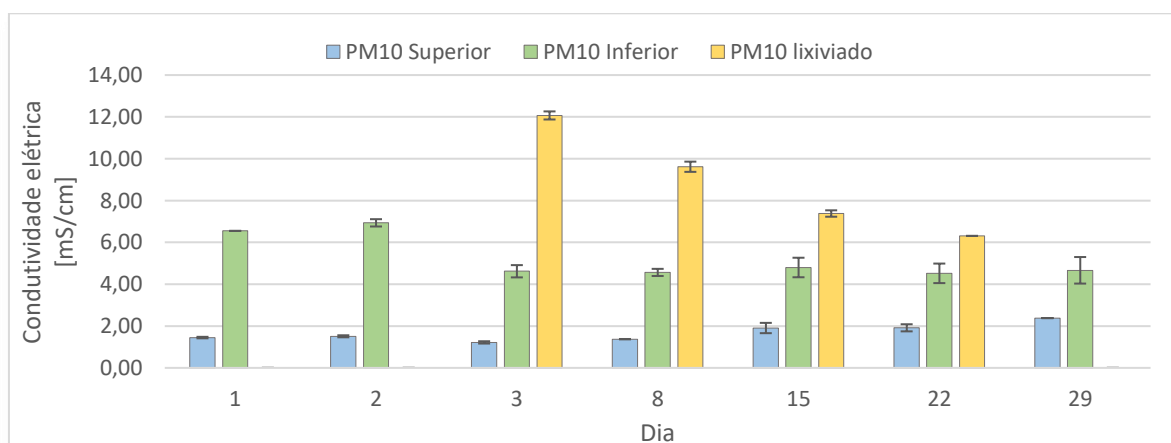


Figura 60 – Valores para a CE (média \pm desvio médio), no solo mais a pré-mistura de 10% de lamas biológicas, com uma dose de aplicação de 5% (cada barra representa a média de três réplicas experimentais), ao longo do perfil de solo, nos estratos superior e inferior, e nos lixiviados, durante um período de 29 dias.

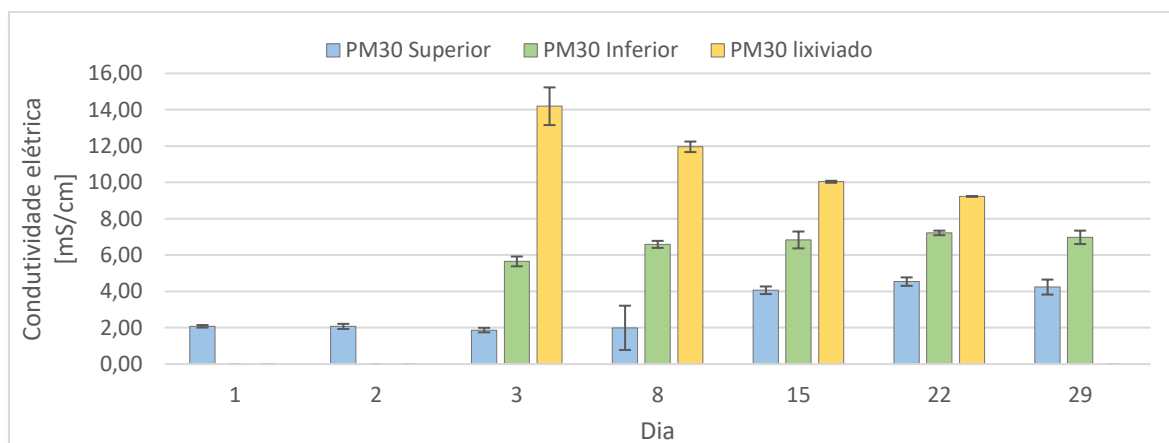


Figura 61 – Valores para a CE (média \pm desvio médio), no solo mais a pré-mistura de 30% de lamas biológicas, com uma dose de aplicação de 5% (cada barra representa a média de três réplicas experimentais), ao longo do perfil de solo, nos estratos superior e inferior, e nos lixiviados, durante um período de 29 dias.

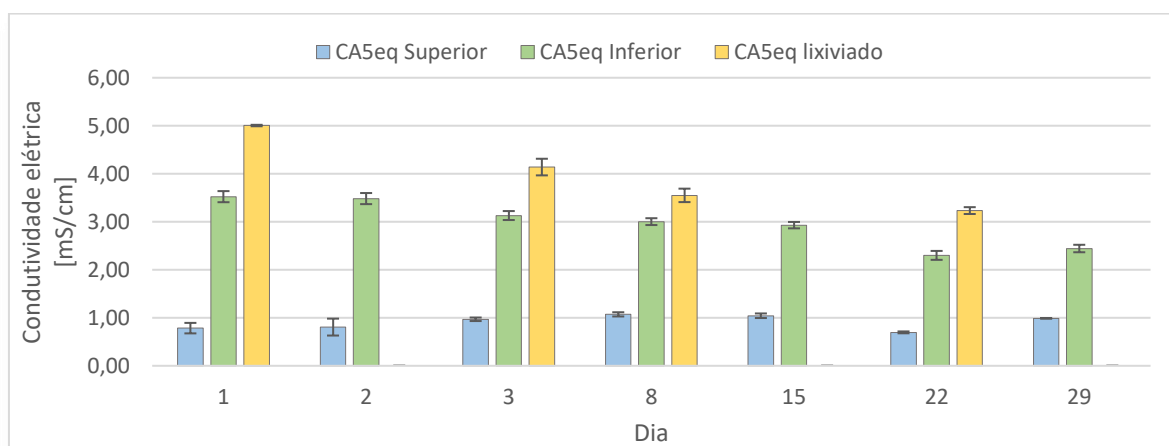


Figura 62 – Valores para a CE (média \pm desvio médio), no solo mais o corretivo alcalinizante, com uma dose de aplicação de 1,3% (cada barra representa a média de três réplicas experimentais), ao longo do perfil de solo, nos estratos superior e inferior, e nos lixiviados, durante um período de 29 dias.

Apesar de apresentarem valores acima 10 mS/cm, com o decorrer do tempo, e com a imobilização dos elementos, a CE tende a baixar. Ao fim de 29 dias a CE está próxima de 4 mS/cm (valor de referência) nos estratos inferiores, à exceção da PM30. Este tratamento foi o que promoveu o maior aumento, até $14,19 \pm 0,27$ mS/cm ao fim de 72h.

Foi também analisada a correlação entre a CE e os cloretos, incluindo os lixiviados, sendo que a correlação obtida é idêntica ao valor do ensaio de incubação série 1, de $r^2=0,78$.

6.5.3. Cloretos

A concentração de cloretos medida encontra-se descrita nos gráficos das figuras Figura 63, Figura 64, Figura 65, Figura 66, Figura 67, Figura 68, Figura 69 e Figura 70.

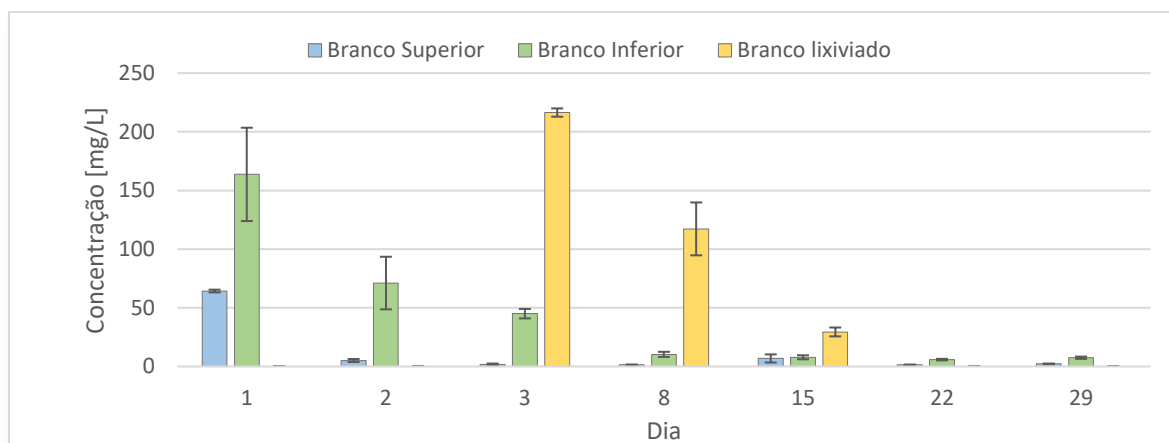


Figura 63 – Valores para a concentração do ião cloro (média \pm desvio médio), no branco (cada barra representa a média de três réplicas experimentais), ao longo do perfil de solo, nos estratos superior e inferior, e nos lixiviados, durante um período de 29 dias.

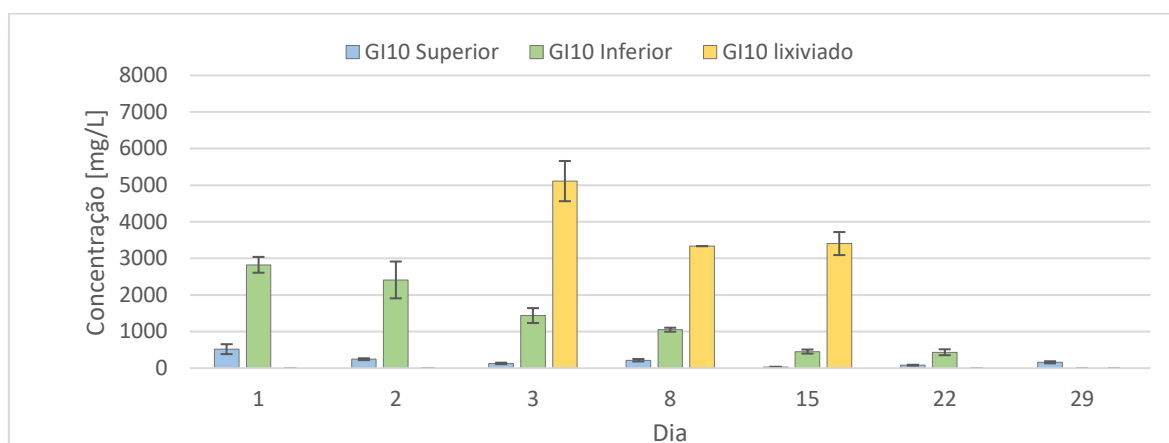


Figura 64 – Valores para a concentração do ião cloro (média \pm desvio médio), no solo mais grânulo inteiro de 10% de lamas biológicas, com uma dose de aplicação de 5% (cada barra representa a média de três réplicas experimentais), ao longo do perfil de solo, nos estratos superior e inferior, e nos lixiviados, durante um período de 29 dias.

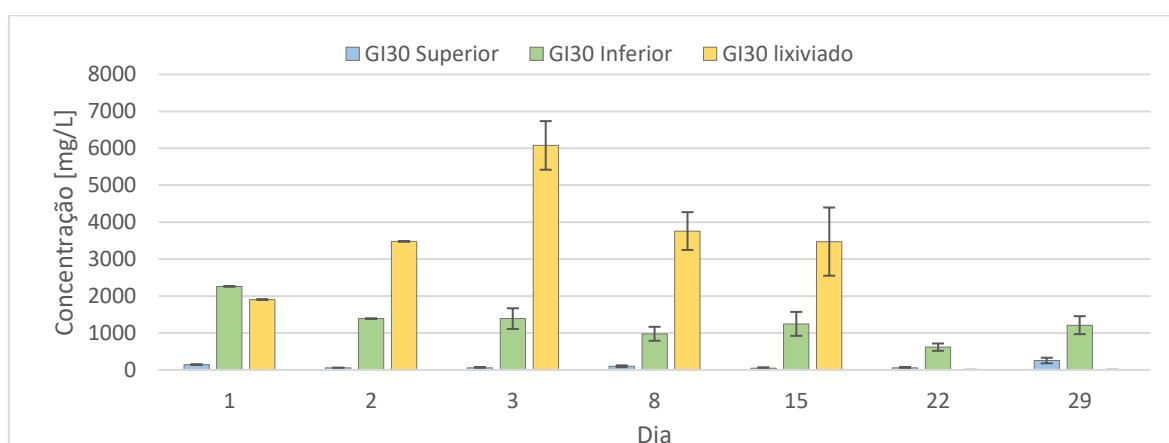


Figura 65 – Valores para a concentração do ião cloro (média \pm desvio médio), no solo mais grânulo inteiro de 30% de lamas biológicas, com uma dose de aplicação de 5% (cada barra representa a média de três réplicas experimentais), ao longo do perfil de solo, nos estratos superior e inferior, e nos lixiviados, durante um período de 29 dias.

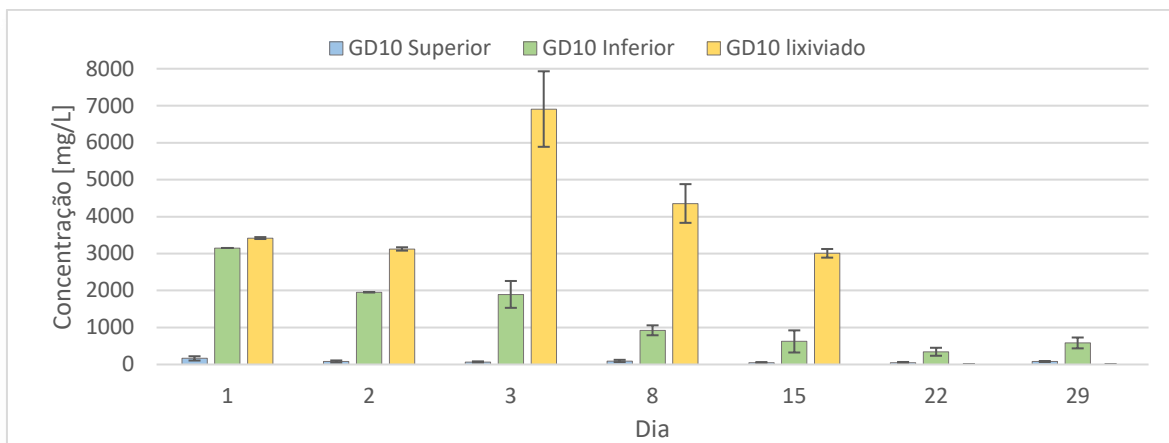


Figura 66 – Valores para a concentração do íão cloro (média \pm desvio médio), no solo mais grânulo desfeito de 10% de lamas biológicas, com uma dose de aplicação de 5% (cada barra representa a média de três réplicas experimentais), ao longo do perfil de solo, nos estratos superior e inferior, e nos lixiviados, durante um período de 29 dias.

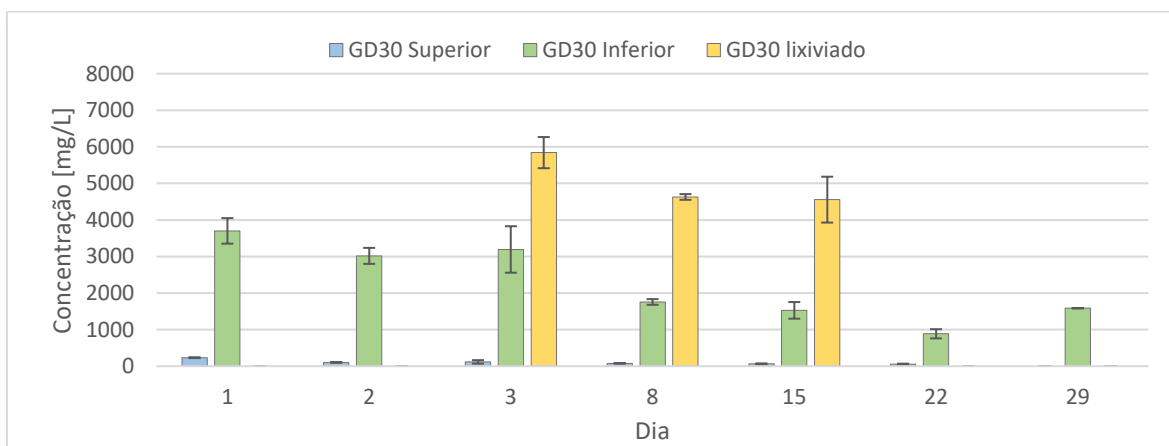


Figura 67 – Valores para a concentração do íão cloro (média \pm desvio médio), no solo mais grânulo desfeito de 30% de lamas biológicas, com uma dose de aplicação de 5% (cada barra representa a média de três réplicas experimentais), ao longo do perfil de solo, nos estratos superior e inferior, e nos lixiviados, durante um período de 29 dias

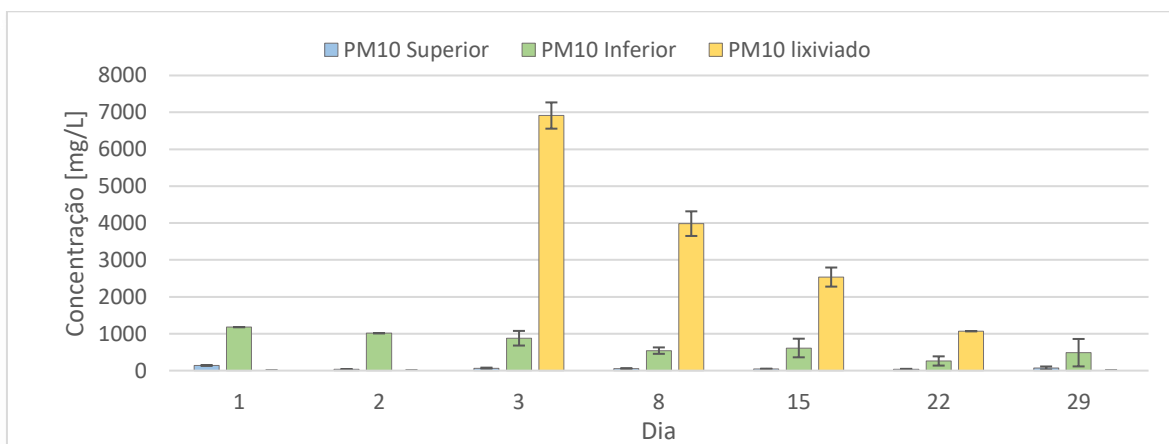


Figura 68 – Valores para a concentração do íão cloro (média \pm desvio médio), no solo mais pré-mistura de 10% de lamas biológicas, com uma dose de aplicação de 5% (cada barra representa a média de três réplicas experimentais), ao longo do perfil de solo, nos estratos superior e inferior, e nos lixiviados, durante um período de 29 dias.

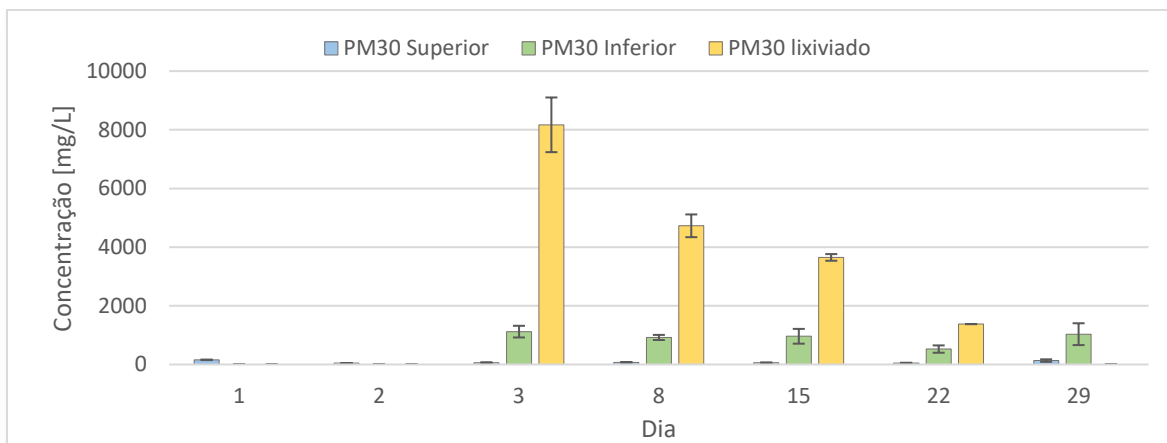


Figura 69 – Valores para a concentração do ião cloro (média \pm desvio médio), no solo mais pré-mistura de 30% de lamas biológicas, com uma dose de aplicação de 5% (cada barra representa a média de três réplicas experimentais), ao longo do perfil de solo, nos estratos superior e inferior, e nos lixiviados, durante um período de 29 dias

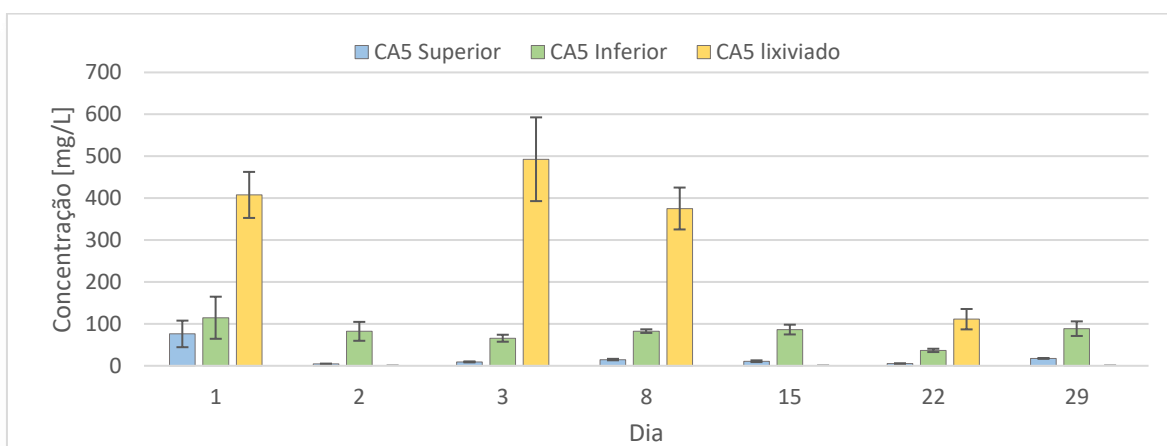


Figura 70 – Valores para a concentração do ião cloro (média \pm desvio médio), no solo mais corretivo alcalinizante, com uma dose de aplicação de 1,3% (cada barra representa a média de três réplicas experimentais), ao longo do perfil de solo, nos estratos superior e inferior, e nos lixiviados, durante um período de 29 dias.

Após a adição de água ao solo, em alguns tratamentos apenas foi possível recolher os lixiviados ao fim de 72h, que ocorreu após a compactação induzida do solo. Verifica-se que ocorre ao fim das 72h o máximo da concentração de cloretos, pois à medida que foi adicionada água durante as 72h os cloretos foram libertados para a solução do solo, e nesse dia foram lixiviados, existindo a “descarga” inicial.

Tal como verificado anteriormente, a concentração de cloretos é superior no estrato inferior do solo, indicando um arrastamento ao longo do perfil e a consequente lixiviação.

O branco, na solução do solo apresenta concentrações de $64,3 \pm 1,16$ mg/L e $163,7 \pm 39,8$ mg/L, nos estratos superior e inferior, respetivamente.

Ao fim das 72h, a concentração de cloretos no lixiviado (branco) é de $216,4 \pm 3,55$ mg/L, enquanto que nos estratos superior e inferior apresentava valores de $1,84 \pm 0,69$ mg/L e $45,0 \pm 4,03$ mg/L,

respetivamente. Esta concentração elevada nos lixiviados, corresponde à quantidade de cloretos, que foi removida do solo nas primeiras 24h. É possível assumir, que a concentração do lixiviado é a soma da concentração de cloretos encontrado nos estratos, ao fim das 24 horas, e efetivamente o valor resultante da soma, de 228 mg/L, não difere muito da concentração medida no lixiviado.

Em todos os tratamentos, a concentração de cloretos é similar à determinada nos ensaios de incubação em vasos, no entanto os tratamentos que contém menos lamas na sua composição, nomeadamente o GI10, GD10 e PM10, apresentam concentrações mais elevadas comparativamente ao GI30, GD30 e PM30, isto deve-se à composição do grânulo utilizado, pois o grânulo de 10% de lamas biológicas, contém 1,8% de cloro, enquanto que os grânulos com 30% de lamas contém 1,5%.

No entanto existem algumas situações que não podem ser completamente comparáveis, pois a reatividade do grânulo, como verificado no tópico do pH, tem um papel essencial na disseminação dos contaminantes contidos no grânulo.

Para uma correta avaliação da aplicabilidade dos grânulos com 10% de lamas, haveria de existir um tempo de recolha mais alargado, para compreender como é que estes grânulos são degradados no solo após um longo período de tempo.

Tal como nos ensaios anteriores verifica-se que a concentração de cloretos nos estratos de solo, apresentam uma tendência de diminuição, podendo existir apenas algumas flutuações nos valores, devido à quantidade de água adicionada, levando à concentração ou diminuição da concentração de cloretos. Isto pode ser observado no fim da experiência, em que existe um aumento da concentração de cloretos na solução do solo, quando a quantidade de água no solo, estava próxima de 70% da capacidade de retenção.

6.5.4. Carbono orgânico dissolvido

Em solos naturais, no horizonte superior (horizonte O) o coberto vegetal e a atividade envolvente, possibilitam a dissolução da matéria orgânica (DOM – *Dissolved Organic Matter*) e a consequente percolação para os horizontes inferiores. Desta forma contribui para os stocks de carbono, azoto, fósforo e nutrientes, essenciais para o desenvolvimento dos microrganismos e crescimento de plantas (Michalzik, Kalbitz, Park, Solinger, & Matzner, 2001).

A dissolução da matéria orgânica está dependente de processos biológicos, físico-químicos e hidrológicos (M. H. Lee, Park, & Matzner, 2018; Michalzik et al., 2001).

Michalzik et al. (2001), no seu estudo compilou dados de vários autores, que realizaram estudos em vários horizontes de solo e verificou que a concentração de DOC apresentava concentrações

variáveis entre os vários horizontes de solo, sendo uma tendência de diminuição ao longo do perfil de solo. No entanto estes estudos apresentavam uma grande variabilidade de resultados, pois foram realizados em locais distintos e com um cobertos vegetais diferentes, em condições de precipitação e tipo de solos diferentes. Os valores da concentração de DOC nestes estudos variam entre 1,8 a 87 mg/L. Na literatura, também são referido outros valores de referência, Cruz et al. (2017) refere que em solos férteis os valores de DOC variam entre 1 e 150 mg/L.

Realizou-se a análise do DOC, com o intuito de obter uma indicação da promoção de matéria orgânica no solo, pelos materiais processados.

Os resultados obtidos para o DOC, estão representados no gráfico da Figura 71.

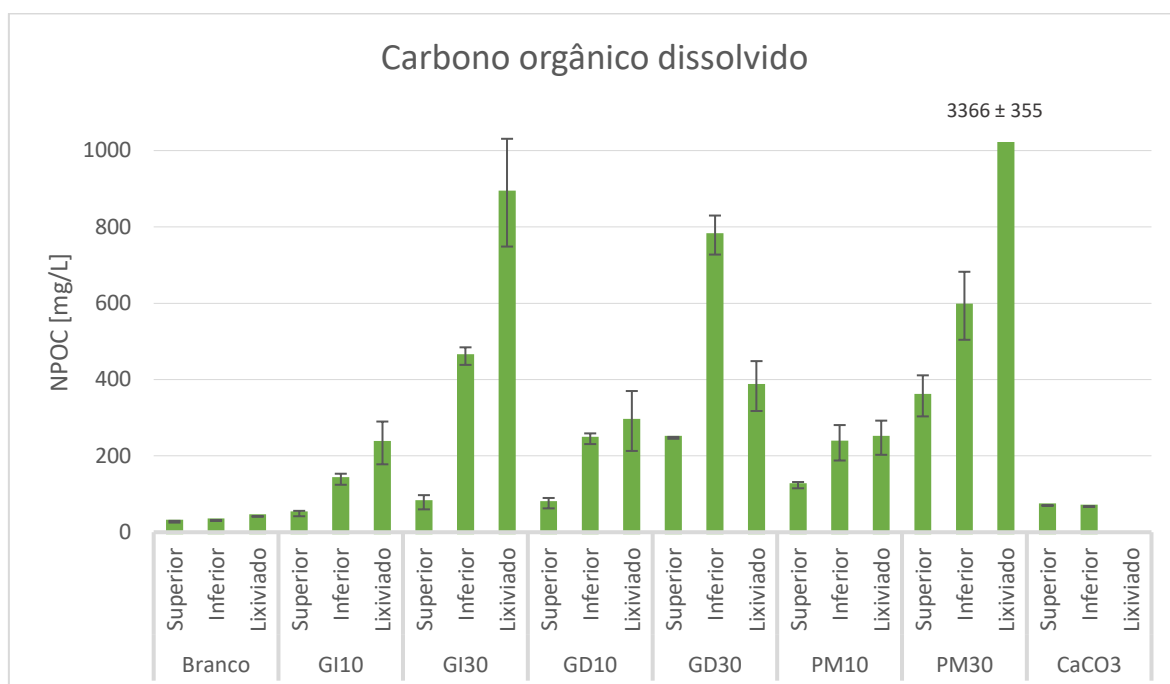


Figura 71 – Valores para a concentração do carbono orgânico dissolvido (média \pm desvio médio), nos vários tratamentos (cada barra representa a média aritmética de três réplicas experimentais), ao longo do perfil de solo, nos estratos superior e inferior, e nos lixiviados, ao fim de 72h.

Verifica-se que o branco apresenta valores relativamente baixos de DOC, sendo de $27,5 \pm 2,29$ e $30,8 \pm 1,38$ mg C/L no estrato superior e inferior, respetivamente. Nos lixiviados a concentração é de $41,4 \pm 1,02$ mg C/L.

Nos estudos dos autores referenciados anteriormente, verificava-se que existia a percolação do DOC ao longo do perfil de solo, com uma tendência de redução na concentração. No entanto, como o solo utilizado foi remexido em conjunto com os tratamentos utilizados, verifica-se um incremento ao longo do perfil em todos os tratamentos, e não uma diminuição da concentração, ou seja, existe uma dissolução, em todos os estratos, e a consequente percolação desde o estrato superior.

Observa-se que entanto existem diferenças entre os tratamentos, sendo que o incremento em alguns casos ultrapassa o valor de 150 mg C/L, essencialmente nos perfis inferiores. Os tratamentos GI10, GD10 e PM10 verifica-se que a concentração de DOC é inferior aos tratamentos GI30, GD30 e PM30, respetivamente, isto deve-se ao teor de lamas, sendo que nos primeiros, esta é menor.

Entre os tratamentos verifica-se incrementos nos grânulos que contém o mesmo teor de lamas, mediante a área de contacto, ou seja, a PM10 apresenta uma concentração superior de DOC relativamente ao GD10 e este, por sua vez, apresenta uma concentração superior ao GI10.

Os grânulos com menos teor de lamas neste caso, conferem valores mais adequados (dentro da gama dos 150 mg/L) que os grânulos com 30% de lamas. A pré-mistura com 30% de lamas ultrapassou largamente o valor de referência, tendo-se medido valores de $357 \pm 53,8$ e $593 \pm 89,1$, nos estratos superior e inferior, respetivamente, nos lixiviados atingiu valores na ordem dos 3366 ± 354 mg C/L.

Na bibliografia não é estipulado nenhum limite máximo relativamente à concentração de DOC e as consequências que possam causar, no entanto, o excesso de matéria orgânica e formas de azoto em excesso podem levar à eutrofização de estruturas naturais de água, como lagos.

Realizou-se também correlações com o pH, CE, Cl e elementos presentes na solução do solo, no entanto não existiram correlações significativas. As mais evidentes foram com a CE ($r^2 = 0,65$) e com o Vanádio ($r^2 = 0,68$).

Se considerarmos os dados relativos ao DOC e à concentração dos elementos na solução do solo, cujo pH é acima de 6, existem alguns elementos que tem uma correlação positiva com o DOC, o Cu ($r^2=0,87$) (Figura 72), Mn ($r^2=0,87$) (Figura 72), Ni ($r^2=0,84$), Mg ($r^2=0,74$), Na ($r^2=0,70$) e o As ($r^2=0,65$).

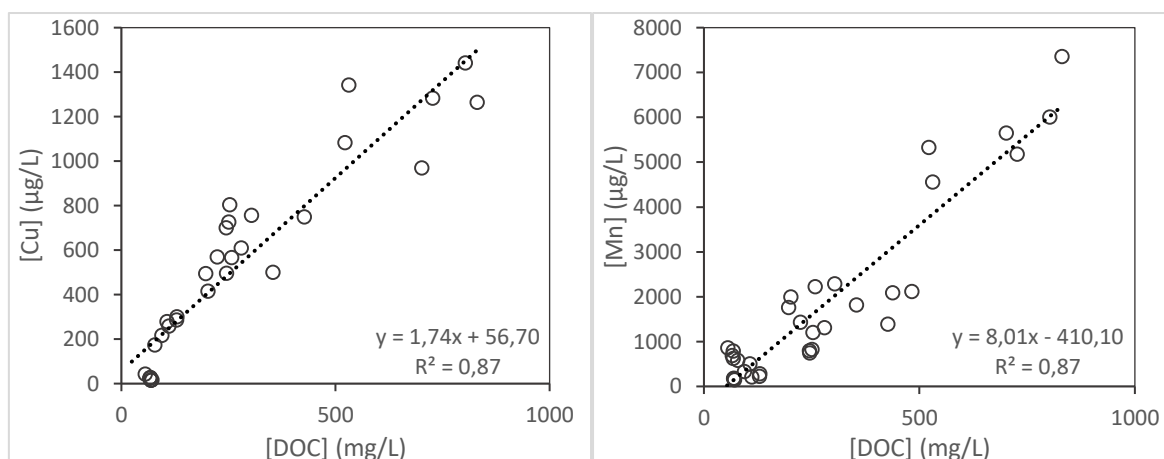


Figura 72 – Esquerda, relação linear positiva entre a concentração do Cu e o DOC, no dia 3, série 2 em coluna. Direita, relação linear positiva entre a concentração de Mn e DOC no dia 3, série 2 em coluna.

A pH neutro (superior a 6), os elementos tendem a complexar com a matéria orgânica, sendo proporcional com uma tendência linear positiva, quando esta é solubilizada existe também o risco da mobilização dos elementos potencialmente tóxicos que se encontram complexados. Então o excesso de matéria orgânica e consequentemente a matéria orgânica dissolvida, também pode ser prejudicial no sentido de mobilizar elementos potencialmente tóxicos para a solução do solo.

6.5.5.Elementos na solução do solo

Os resultados da análise encontram-se descritos na Tabela 13, os valores apresentados correspondem à média de três réplicas experimentais, caso existam. Os respectivos desvios médios e coeficiente de variação, são apresentados no Anexo B, Tabela 19,Tabela 20Tabela 21.

Como os processos de adsorção/imobilização estão fortemente dependentes do pH, era espetável observar o mesmo comportamento dos elementos na solução do solo nesta série 2, comparativamente à serie 1. Mas os resultados não foram tão expressivos e verificaram-se algumas tendências inversas comparativamente à série 1.

Como o solo contém mais argilas, a velocidade de percolação da água foi muito menor comparativamente à série 1 (solo SD1), além disso existiu a acumulação de partículas finas à superfície do solo, criando uma camada quase impermeável. Esta camada, no topo das colunas, esteve alagada ao longo de toda a experiência, sendo este efeito reduzido gradualmente à medida que foi sendo reduzida a quantidade de água adicionada.

Esta condição de “quase impermeabilização” impossibilitou a respiração do solo, então o sistema funcionou condições redutoras ou anóxicas. O sistema para a recolha de lixiviados era composto por um vazio na parte inferior da coluna, e a purga era realizada num tubo selado por uma rolha de plástico. Nos primeiros quinze dias, a cada dois dias (pesagem e adição de água), as rolhas em grande parte das colunas inexplicavelmente saíam, existindo situações em que estavam afastadas a mais 30 cm da coluna correspondente, o que levou a assumir que existia a acumulação de gases no inferior da coluna.

A explicação para a acumulação de gases, pode dever-se a libertação de CO₂, devido à reação de descarbonatação na neutralização do pH ácido. Como no topo da coluna existia uma camada quase impermeável e como a água tende a descer por gravidade, o caminho de menor resistência seria efetivamente no inferior da coluna onde estava o volume vazio para a recolha dos lixiviados, levado então à acumulação de gases no inferior da coluna.

Após isto, perfurou-se no fundo da coluna para os gases escaparem e a partir deste momento este fenómeno (rolhas) não voltou a observar-se.

Tabela 13 - Valores de concentração na solução do solo (cada valor representa a média de três réplicas experimentais), de elementos macronutrientes (Ca, K, Mg, P) e elementos micronutrientes ou potencialmente tóxicos (Al, As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn), ao longo do perfil de solo, superior e inferior. Apresenta-se para cada parâmetro, os valores no início da experiência (72h), após 22 dias e a variação relativa entre estes ((valor inicial – valor final) / valor inicial * 100)).

Tratamento		Branco		GI10		GI30		GD10		GD30		PM10		PM30		CA	
Perfil		Sup.	Inf.	Sup.	Inf.	Sup.	Inf.	Sup.	Inf.	Sup.	Inf.	Sup.	Inf.	Sup.	Inf.	Sup.	Inf.
Ca (mg/L)	Dia 3	5,85	39,15	104,27	472,88	66,92	536,50	207,86	941,24	348,75	1523,71	260,14	846,15	408,03	966,37	209,01	691,11
	Dia 22	10,79	21,10	257,39	604,78	424,96	1446,60	298,30	710,25	953,77	1750,05	466,04	1040,98	1280,89	1548,31	153,37	545,83
	Variação	-84%	46%	-147%	-28%	-535%	-170%	-44%	25%	-173%	-15%	-79%	-23%	-214%	-60%	27%	21%
K (mg/L)	Dia 3	1,65	2,71	42,82	465,96	15,73	338,54	18,59	255,32	17,81	243,50	12,02	98,67	15,46	117,03	n.d.	0,86
	Dia 22	1,29	3,32	93,51	175,03	25,69	248,69	12,49	112,34	44,82	252,85	18,55	95,55	81,69	206,14	0,82	n.d.
	Variação	22%	-22%	-118%	62%	-63%	27%	33%	56%	-152%	-4%	-54%	3%	-428%	-76%	-	-
Mg (mg/L)	Dia 3	4,72	37,49	9,51	47,05	19,59	138,08	21,92	103,49	79,11	460,02	44,36	193,95	69,52	269,36	32,88	159,10
	Dia 22	9,80	19,84	14,14	97,29	116,29	412,68	47,64	107,51	186,20	483,38	111,35	237,29	155,70	381,24	22,56	98,90
	Variação	-108%	47%	-49%	-107%	-493%	-199%	-117%	-4%	-135%	-5%	-151%	-22%	-124%	-42%	31%	38%
P (µg/L)	Dia 3	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	231,70	n.d.	n.d.	n.d.	260,99	423,25	167,00	408,75	453,27	n.d.	n.d.
	Dia 22	n.d.	n.d.	n.d.	309,96	306,12	426,36	n.d.	n.d.	239,74	303,80	n.d.	230,31	743,65	606,88	315,37	n.d.
	Variação	-	-	-	-	-	-84%	-	-	-	-16%	-	-38%	-82%	-34%	-	-
Al (mg/L)	Dia 3	0,81	14,39	1,92	17,96	1,41	4,83	n.d.	0,18	n.d.	0,031	0,07	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	Dia 22	2,63	5,72	1,39	0,54	1,12	0,04	n.d.	n.d.	n.d.	0,028	0,02	0,02	0,03	0,02	0,03	n.d.
	Variação	-224%	60%	28%	97%	21%	99%	-	-	-	10%	77%	-	-	-	-	-
As (µg/L)	Dia 3	n.d.	10,44	57,39	108,45	34,86	34,20	14,60	22,10	42,45	91,65	46,81	52,55	68,18	74,48	14,41	15,78
	Dia 22	n.d.	n.d.	86,09	145,87	100,42	104,77	125,61	190,62	410,54	281,42	569,94	551,13	206,43	302,45	35,75	27,97
	Variação	-	-	-50%	-35%	-188%	-206%	-760%	-762%	-867%	-207%	-1117%	-949%	-203%	-306%	-148%	-77%
Cd (µg/L)	Dia 3	2,39	15,24	2,57	8,78	3,47	3,82	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	Dia 22	4,71	8,82	2,44	n.d.	2,74	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	Variação	-98%	42%	5%	-	21%	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

n.d. – Abaixo do limite de detecção; (1) – Acima do valor máximo admitido para águas de rega, DL n.º236/98, Anexo XVI.

	Perfil	Branco		GI10		GI30		GD10		GD30		PM10		PM30		CA	
		Sup.	Inf.	Sup.	Inf.	Sup.	Inf.	Sup.	Inf.	Sup.	Inf.	Sup.	Inf.	Sup.	Inf.	Sup.	Inf.
Co (µg/L)	Dia 3	19,44	152,78	24,77	101,31	26,14	55,15	7,56	23,28	6,66	25,80	5,47	19,33	10,65	32,84	1,66	7,58
	Dia 22	40,98	80,50	16,85	13,60	19,21	19,72	2,32	5,33	10,21	35,27	4,21	15,94	24,65	46,28	n.d.	4,33
	Variação	-111%	47%	32%	87%	26%	64%	69%	77%	-53%	-37%	23%	18%	-131%	-41%	-	43%
Cr (µg/L)	Dia 3	2,60	2,85	2,12	3,54	n.d.	2,59	n.d.	n.d.	n.d.	1,88	6,79	1,84	3,60	5,72	n.d.	n.d.
	Dia 22	2,21	n.d.	n.d.	3,92	4,02	n.d.	n.d.	n.d.	1,91	n.d.	n.d.	n.d.	31,05	5,14	3,88	n.d.
	Variação	15%	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-762%	10%	-	-
Cu (mg/L)	Dia 3	0,75	4,11	1,02	4,08	0,82	1,69	0,14	0,65	0,64	1,23	0,28	0,56	0,49	1,24	0,02	0,03
	Dia 22	1,54	2,68	0,75	0,54	0,52	0,20	0,11	0,28	0,04	0,03	0,04	0,05	n.d.	0,01	0,02	0,03
	Variação	-106%	35%	27%	87%	37%	88%	22%	57%	94%	97%	85%	91%	-	99%	-9%	-2%
Fe (mg/L)	Dia 3	0,03	0,06	0,05	0,07	0,08	0,10	0,01	0,01	0,01	0,36	0,06	0,02	0,21	0,18	n.d.	0,01
	Dia 22	0,02	0,03	5,18 ⁽¹⁾	37,05 ⁽¹⁾	39,79 ⁽¹⁾	83,87 ⁽¹⁾	0,14	0,57	15,89 ⁽¹⁾	168,05 ⁽¹⁾	3,97	51,25 ⁽¹⁾	88,16 ⁽¹⁾	159,5 ⁽¹⁾	0,24	0,16
	Variação	18%	45%	(2)	(2)	(2)	(2)	(2)	(2)	(2)	(2)	(2)	(2)	(2)	(2)	-	(2)
Mn (mg/L)	Dia 3	0,49	4,27	0,58	2,64	0,76	2,16	0,59	1,62	0,79	6,34	0,24	2,02	1,74	5,02	0,17	0,70
	Dia 22	1,09	2,25	0,55	2,99	3,42	12,3 ⁽¹⁾	0,68	1,71	5,69	14,9 ⁽¹⁾	2,66	9,82	18,61 ⁽¹⁾	22,10 ⁽¹⁾	0,09	0,50
	Variação	-125%	47%	6%	-13%	-353%	-467%	-14%	-6%	-618%	-135%	-997%	-386%	-969%	-340%	47%	29%
Ni (µg/L)	Dia 3	22,67	159,91	37,14	144,17	36,25	96,96	9,48	23,14	13,99	59,79	24,22	22,98	64,21	147,88	n.d.	13,18
	Dia 22	45,67	85,85	27,60	34,82	33,93	35,37	n.d.	13,57	18,67	50,42	11,06	29,30	48,50	103,96	10,72	7,42
	Variação	-101%	46%	26%	76%	6%	64%	-	41%	-34%	16%	54%	-28%	24%	30%	-	44%
Pb (mg/L)	Dia 3	892 ⁽¹⁾	1454 ⁽¹⁾	1164 ⁽¹⁾	2449 ⁽¹⁾	889 ⁽¹⁾	1006 ⁽¹⁾	10,68	24,1 ⁽¹⁾	8,61	20,7 ⁽¹⁾	6,56	10,68	8,82	10,66	n.d.	5,37
	Dia 22	1734 ⁽¹⁾	2054 ⁽¹⁾	1053 ⁽¹⁾	451 ⁽¹⁾	494 ⁽¹⁾	47,76 ⁽¹⁾	7,73	12,44	193 ⁽¹⁾	5,89	n.d.	6,47	n.d.	n.d.	n.d.	5,79
	Variação	-94%	-41%	10%	82%	44%	95%	28%	48%	-2145%	72%	-	39%	-	-	-	-8%
Zn (mg/L)	Dia 3	0,839	6,383	0,913	3,527	0,985	1,24	0,098	0,170	n.d.	0,104	0,084	0,020	0,027	0,061	n.d.	0,064
	Dia 22	1,74	3,39	0,571	0,220	0,535	0,104	n.d.	n.d.	0,035	0,089	n.d.	0,106	0,088	0,085	n.d.	0,026
	Variação	-107%	47%	37%	94%	46%	92%	-	-	-	15%	-	-423%	-	-	-	59%

n.d. - Abaixo do limite de deteção; (1) – Acima do valor máximo admitido para águas de rega, DL n.º 236/98, Anexo XVI; (2) – Valor elevado para ser representado

Nesta série apareceram umas manchas, essencialmente nos tratamentos com 30% de lamas. As manchas pareciam formar filmes escuros, na superfície dos materiais em conjunto com o aparecimento de precipitados laranja (Figura 73, A). Nos restantes tratamentos também foi evidente a formação destas manchas, mas em menor extensão.

Nas colunas onde se evidenciavam as manchas, a solução de solo nos primeiros dias apresentava um odor característico de atividade microbiológica, e nos dias consequentes, apresentava um tom alaranjado (Figura 73, B), indicando a ocorrência de hidróxido de ferro na solução de solo, explicando os valores elevados de ferro ao fim de 22 dias, comparativamente ao dia 3.

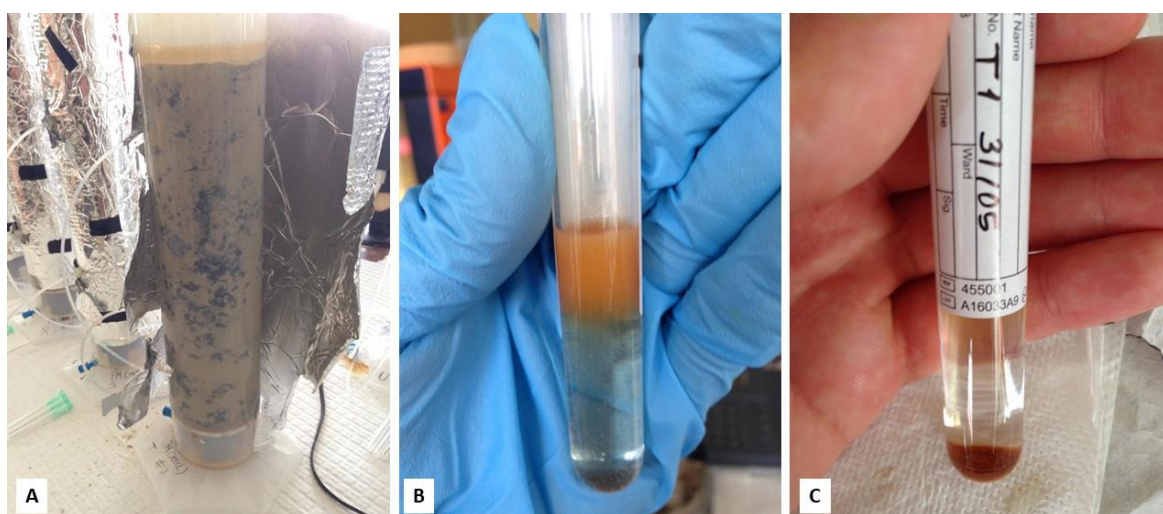


Figura 73 – A: Aspeto da coluna (réplica T, PM30), manchas escuras na superfície do material de adição (PM30). B: Solução de solo no tubo de recolha, imediatamente após a acidificação. C: Solução de solo, acidificada, após alguns dias (mesmo tubo de recolha representado na figura B)

O Fe^{3+} precipita em condições de pH superiores a 4, no entanto, apesar de na série 1 todas as colunas apresentares valores superiores a 4, este não precipitou na solução de solo, pois não existia condições para o desenvolvimento da Equação 4, devido ao “consumo” de H^+ em solução, pelo carbonato de cálcio, induzido por todos os tratamentos.

No entanto, assumindo que o sistema está com ausência de O_2 , a única explicação para a oxidação de do ferro, é através da ação de microrganismos anaeróbios, introduzidos pelas lamas biológicas ou que poderiam estar latentes no solo. Após a adição de ácido nítrico (HNO_3), com vista à preservação das amostras, os hidróxidos de ferro precipitaram a óxidos de ferro (insolúveis), partículas visíveis após a deposição no fundo dos tubos de recolha (Figura 73, C, Figura 74).

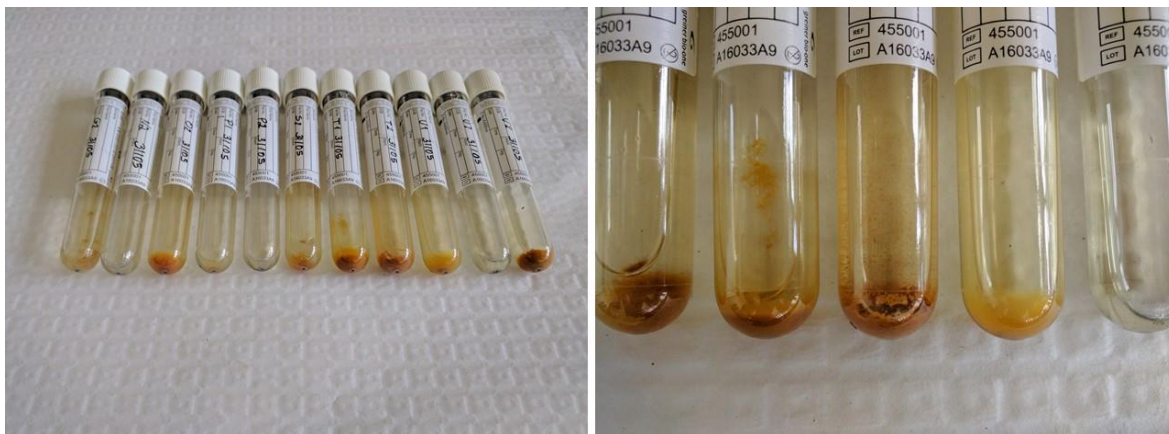


Figura 74 – Esquerda, acumulação dos precipitados de Fe na parte inferior dos tubos de recolha, amostras G2 (GI30); N2, O2, P1, P2 (GD30); S2 (PM10); T1, T2, U1, U2, V2 (PM30). Direita, precipitados de Fe nos tubos de recolha.

Na introdução foi referido que as bactérias do ferro têm um papel fundamental na oxidação da pirite em condições ácidas, no entanto na literatura não existe um consenso acerca do mecanismo/reação que possa levar à oxidação de ferro em condições anóxicas, com um pH neutro. Existem estudos neste âmbito, propondo várias hipóteses acerca dos mecanismos que levam a estas reações, no entanto todos esses mecanismos têm por base a oxidação do ferro por bactérias redutoras de sulfatos (SRB – *Sulfate Reduction Bacteria*). Em que em alguns casos também reportam a formação de filmes escuros, como observado na superfície dos grânulos (Hamilton, 1985; Pankhania, 1988; Videla, 1990). Além disso, este fenómeno poderá ser potenciado pelo ferro presente nos grânulos e não pelo ferro presente no solo, pois os grânulos no seu interior estavam escuros aquando a sua retirada do solo na parte III, Figura 75.



Figura 75 – Esquerda, grânulo partido após a retirada do solo. Direita, solo, grânulos e o filtro de papel de fundo da coluna.

As réplicas citadas na Figura 74, correspondem aos maiores incrementos registados na solução de solo referentes ao ferro, nomeadamente nos estratos inferiores do GI30, GD30, PM10 e PM30, sendo de 83,9 mg/L, 168 mg/L, 51,3 mg/L e 160 mg/L, respetivamente.

Estes incrementos foram consideráveis, tendo em conta as concentrações iniciais naqueles estratos de solo, de 0,1 mg/L, 0,36 mg/L, 0,02 mg/L e 0,18 mg/L, respetivamente.

Além do ferro, também existiram elementos como o As, Mn, Cr e P, que foram mobilizados para a solução de solo, no entanto o elemento que apresenta o mesmo comportamento entre as duas séries de colunas é As. Este é mobilizado para a solução de solo à medida que é aumentado o pH, como observado por Smith (1995) e Wuana & Okiyeimen (2011). O comportamento do As e a biodisponibilidade é controlada por fatores como o pH e as condições de oxidação/redução, implicando na sua especiação. Em condições de oxidação ou aerobiose, o As inorgânico é mais predominante na forma de Arseniato (AsO_4^{3-}), sob a forma de As (V), sendo o H_2AsO_4^- a forma mais estável em pH entre 2 e 7, acima de 7 o HAsO_4^{2-} é a espécie mais estável. Em condições redutoras, ou anaerobiose, o arsénio aparece predominantemente na forma de arsenito, AsO_3^{3-} , sob a forma de As(III). Sendo que o pH desempenha um papel crucial na adsorção do As, em condições de pH ácidos, os grupos hidroxilos expostos nas periferias dos óxidos metálicos, argilas e minerais amorfos, são protonados e adquirem cargas positivas, que por sua vez estão disponíveis para a adsorção dos aniões de As presentes na solução (Sposito, 2008), nestas condições de baixo pH o As pode ser fortemente adsorvido por hidróxidos de Fe, Al e Ca, que estão ligados as partículas de argilas ou nos catiões em solução (CCME, 2001; Jacobs, Syers, & Keeney, 1970).

O As tem um comportamento muito similar ao P (CCME, 2001; Jacobs et al., 1970), o que é possível verificar pelo aumento da concentração ao fim dos 22 dias, além disso é possível verificar que as únicas fontes de P, são provenientes dos tratamentos aplicados no solo, à exceção do CA, no entanto este é mobilizado em concentrações relativamente pequenas, comparativamente aos restantes macronutrientes, como Ca, K e Mg.

Os elementos como o Mn e Cr podem ser mobilizados em ambientes redutores, pela ação de bactérias, implicando na sua especiação, apresentando então comportamentos diferentes mediante o ambiente em que se encontram (Nealson & Myers, 1992; Wang & Shen, 1995)

Os elementos que estão dependentes do pH, como Al, Cd, Cr, Pb, e o Zn, como verificado na série 1, concentração destes na solução do solo diminuiu, à exceção dos GI10 e GI30, onde esta imobilização não foi tão evidente. Nos restantes tratamentos onde o impacto inicial do pH é superior, estes apresentam à partida uma concentração reduzida na solução do solo, comparativamente ao branco e mesmo ao GI10 e GI30.

É possível verificar que existe uma grande variabilidade na concentração dos elementos, entre tratamentos com a mesma composição em lamas.

Além da reatividade do grânulo e a forma como é aplicado ao solo, existem também outros fatores que podem levar a desvios nos dados e mascarar algumas tendências, como a composição variável das cinzas e lamas utilizadas na produção destes tratamentos.

É sabido que mediante o tipo de biomassa que é queimada, pode levar a diferentes composições da cinza. Nas instalações onde foram recolhidas as cinzas volantes e as lamas biológicas, a biomassa queimada nem sempre é a mesma ao longo do ano, levando a que entre amostragens a composição da cinza possa variar sazonalmente. Como o processo de produção dos materiais de adição é moroso, nem sempre é possível utilizar as mesmas lamas (apesar de conservadas), pois estas acabam por degradar-se.

Posto isto, as cinzas e lamas utilizadas para a produção de grânulos de 10 e 30% de lamas, bem como as pré-misturas de 10 e 30% lamas, não correspondem as mesmas recolhas/amostragem, portanto, como os resíduos utilizados no processamento dos materiais são de diferentes amostragens, poderão apresentar variações na sua composição, potenciando diferenças na concentração dos elementos na solução de solo, entre os tratamentos com a mesma proporção de lamas.

A título de exemplo a concentração de Ca, nos grânulos desfeitos de 30% de lamas comparativamente à pré-mistura com 30% de lamas (apesar de serem da mesma ordem de grandeza), apresentam valores dispares entre os vários tratamentos. No entanto apresentam tendências e comportamentos idênticos no que diz respeito à mobilização na solução de solo.

Apesar de existir a mobilidade de alguns elementos potencialmente tóxicos, os tratamentos com base nos grânulos e cinzas, apresentam melhorias em termos de macronutrientes (Ca, K, Mg e P), esta diferença é notada em relação ao branco e mesmo ao CA.

Comparativamente aos valores máximos admissíveis para a qualidade de águas de rega pelo Decreto-Lei 236/98, apenas o Fe (5 mg/L), Mn (10mg/L) e Pb (20mg/L) ultrapassaram os limites. Estas ocorrências são distintas, no Fe e Mn, existiu um incremento na solução de solo, com ênfase nos estratos onde se verificou a ocorrência de precipitados de ferro, e foi transversal a todos os tratamentos.

Apesar de os valores da concentração de Pb na solução do solo no branco, GI10 e GI30, o pH é preponderante na imobilização deste. No branco verificou-se um aumento da concentração ao longo do tempo, enquanto que no GI10 e GI30, esta concentração diminuiu mediante o aumento do pH. Apesar de estes valores ultrapassarem os limites ao fim dos 22 dias é espetável que a

concentração destes elementos na solução do solo seja reduzida após o solo deixar de estar em condições anóxicas, como verificado na série 1.

6.5.6. Relações lineares entre os parâmetros analisados

Tal como na série 1, realizou-se a correlação entre o pH, CE e cloretos com a concentração dos elementos na solução do solo. Comparativamente à série 1 os resultados não foram tão evidentes e pronunciados. Para a realização das correlações não foram considerados os resultados dos lixiviados (Tópico seguinte), pois estes são uma acumulação/arrastamento ao longo da coluna, e partir do momento que deixam de estar em contacto com o solo, as condições não são as mesmas, então apenas foi considerado os resultados ao longo do perfil de solo.

Nesta série, os únicos elementos que apresentaram correlações lineares negativas com pH (escala logarítmica) foi o Pb ($r^2=0,83$) (Figura 76), Zn ($r^2=0,82$) (Figura 76) e o Al ($r^2=0,80$).

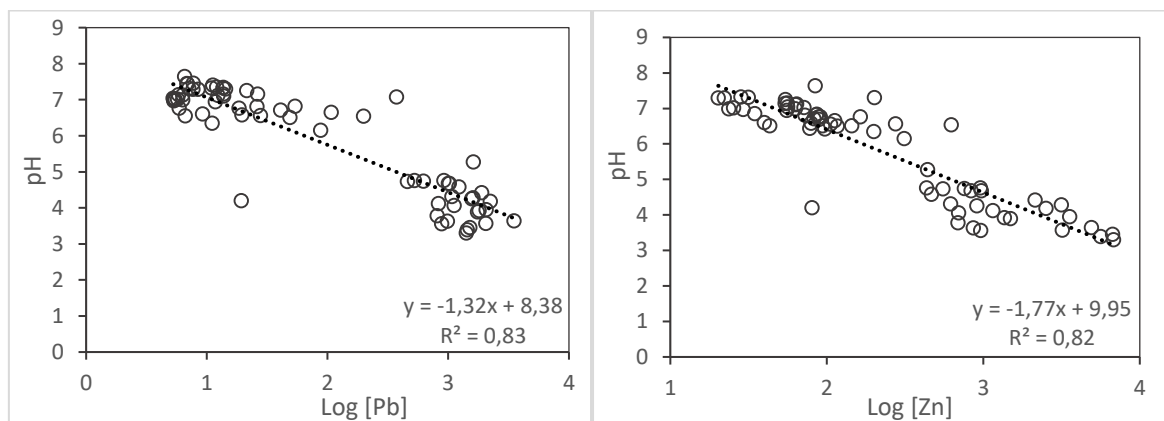


Figura 76 - Esquerda, relação linear negativa (escala logarítmica) entre o pH e a concentração de Pb, série 2 em coluna. Direita, relação linear negativa (escala logarítmica) entre o pH e a concentração de Zn, série 2 em coluna

Os elementos que mais influenciaram na CE foram o Ca ($r^2=0,81$) (Figura 77), Na ($r^2=0,80$) (Figura 77), Mg ($r^2=0,75$) e em menor extensão o K ($r^2=0,54$).

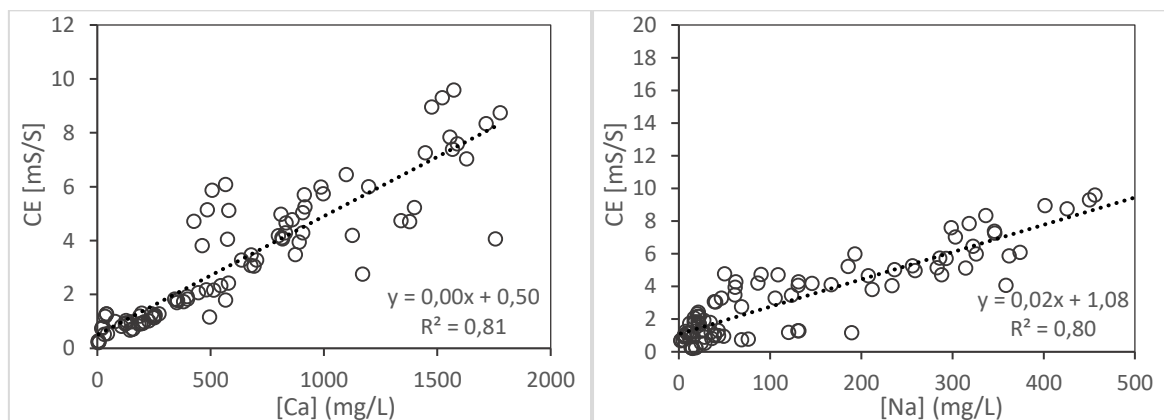


Figura 77 - Esquerda, relação linear positiva entre a CE e a concentração de Ca, série 1 em coluna. Direita, relação linear positiva entre a CE e a concentração de Na, série 1 em coluna.

Os elementos que apresentaram um comportamento semelhante aos cloretos são o Na ($r^2=0,69$) e o K ($r^2=0,50$). Existe também uma relação direta entre a condutividade elétrica e concentração de cloretos, verificou-se nos três ensaios de incubação realizados, mas com ênfase nos ensaios de incubação em colunas, tanto na série 1 (Figura 78) como na série 2 (Figura 78).

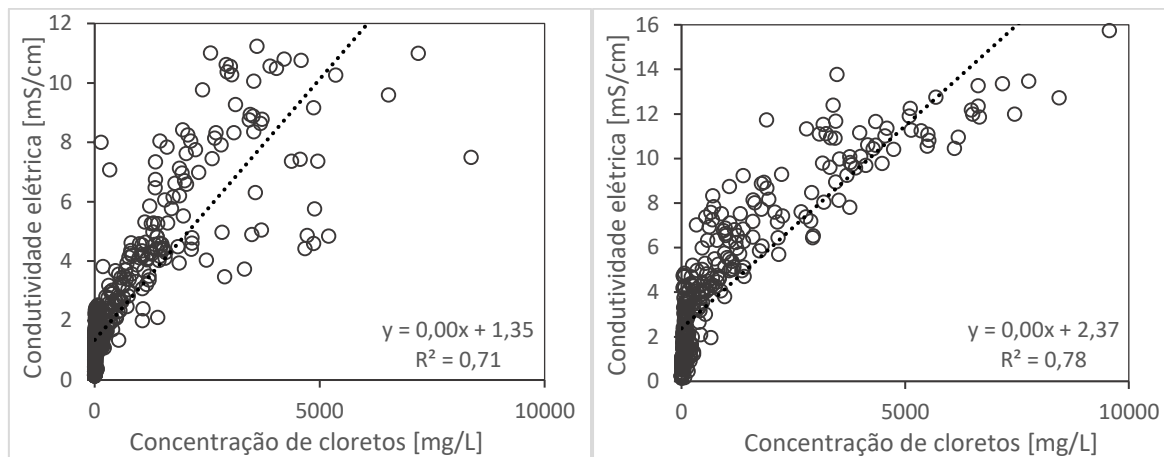


Figura 78 - Esquerda, relação linear positiva entre a CE e a concentração de cloretos, série 1 em coluna. Direita, relação linear positiva entre a CE e a concentração de cloretos, série 2 em coluna.

Na série1, existiu um grupo de elementos que destacou por apresentarem um comportamento similar quando sujeitos às mesmas condições, nesta série, essa correlação não foi tão evidente, no entanto o Cd correlaciona-se bem com o Zn ($r^2=0,99$), Co ($r^2=0,96$), Mn ($r^2=0,88$), Cu ($r^2=0,83$) e o Ni ($r^2=0,79$). Existiu ainda diferenças comportamentais comparativamente à série 1, por exemplo o Cr enquanto que na série 1 apresentava indícios de ter um comportamento semelhante ao Al, Mn e K (imobilização), nesta série correlacionou-se bem com o P ($r^2=0,77$), podendo ser explicado pela sua especiação e a formação de compostos aniônicos, sendo então mobilizado para a solução do solo aquando a subida do pH. A matriz de correlações é apresentada no anexo B, Tabela 22.

6.5.7. Lixiviados

Também foi realizada uma análise dos lixiviados recolhidos, contudo apenas foram analisados os elementos (por ICP-MS) após as 72h, isto porque ao fim de 22 dias, como a humidade no solo, estava a 70% da capacidade de retenção, já não foi possível recolher lixiviados.

Os resultados para os elementos são apresentados nos gráficos das figuras Figura 79, Figura 80, Figura 81 e Figura 82.

De forma geral, a concentração dos elementos presentes nos lixiviados é superior relativamente à solução de solo imediatamente acima (estrato inferior).

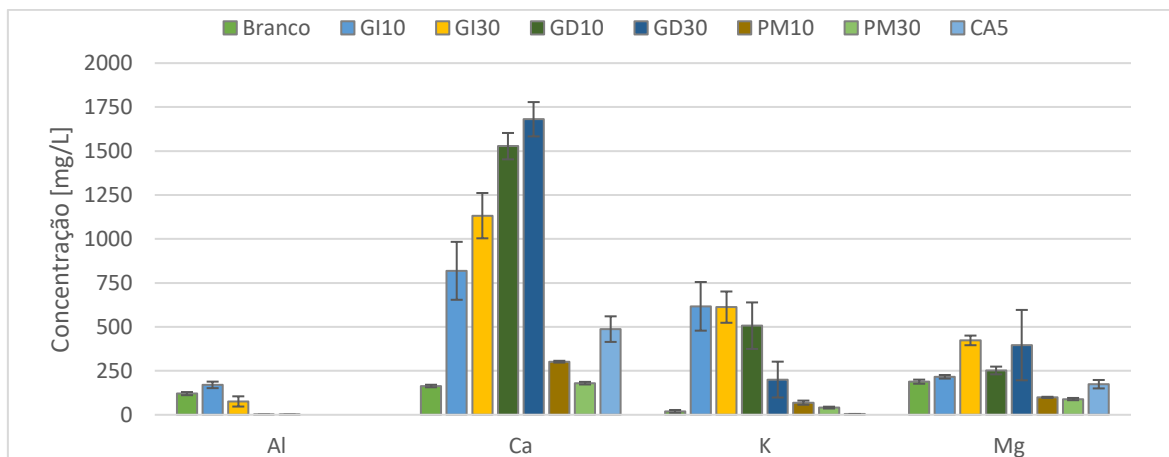


Figura 79 – Valores da concentração de Al, Ca, K e Mg (média \pm desvio médio), nos lixiviados do Branco, GI10, GI30, GD10, GD30, PM10, PM30 e CA5 (cada barra representa a média aritmética de três réplicas experimentais).

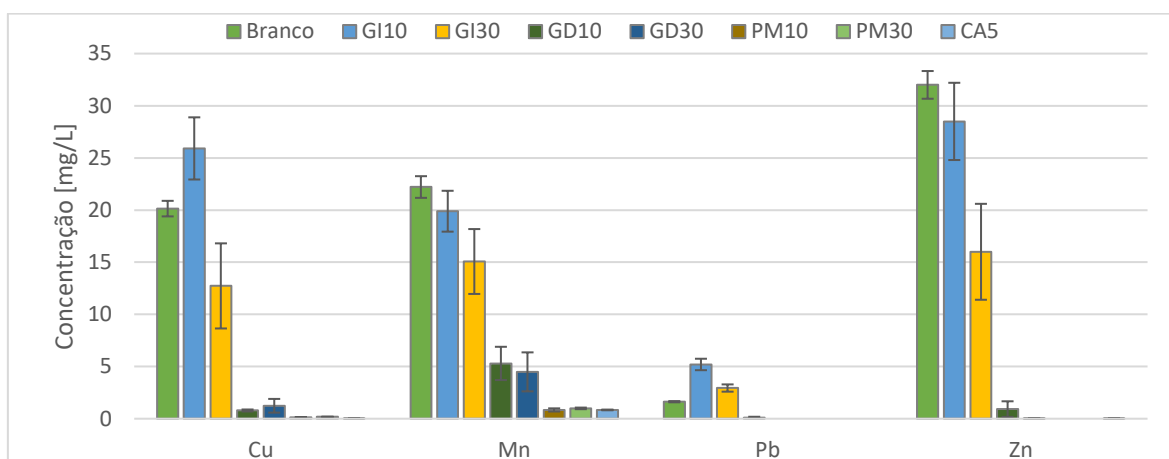


Figura 80 – Valores da concentração de Cu, Mn, Pb e Zn (média \pm desvio médio), nos lixiviados do Branco, GI10, GI30, GD10, GD30, PM10, PM30 e CA5 (cada barra representa a média aritmética de três réplicas experimentais).

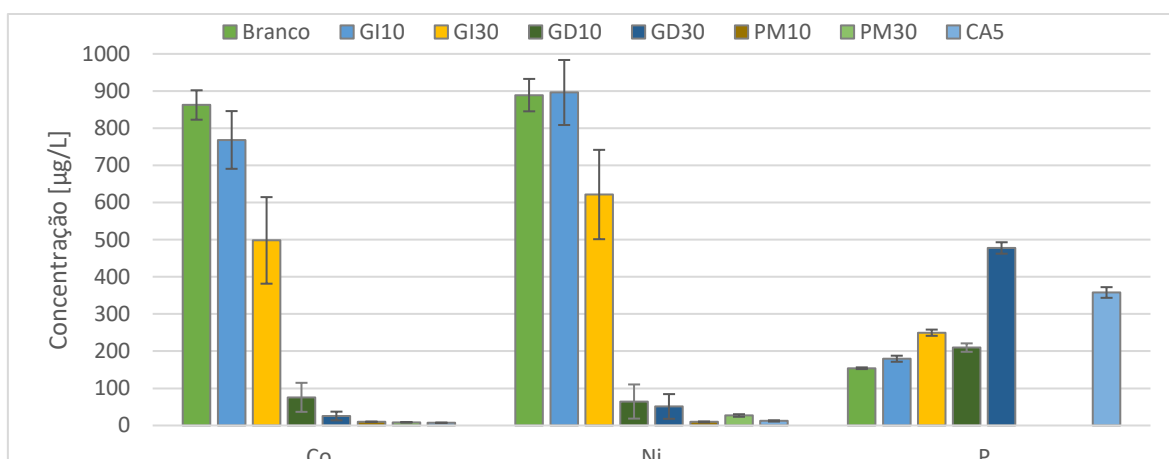


Figura 81 – Valores da concentração de Co, Ni e P (média \pm desvio médio), nos lixiviados do Branco, GI10, GI30, GD10, GD30, PM10, PM30 e CA5 (cada barra representa a média aritmética de três réplicas experimentais).

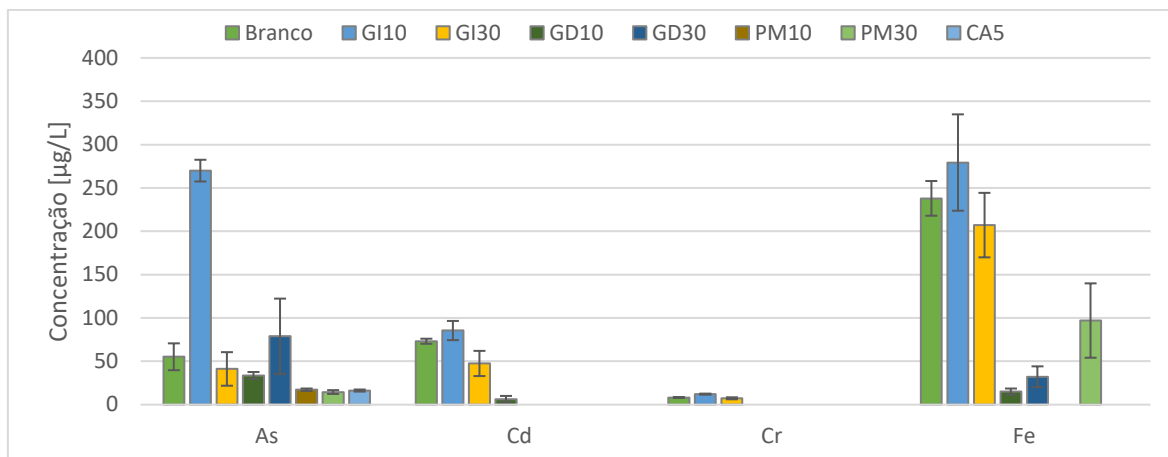


Figura 82 – Valores da concentração de As, Cd, Cr e Fe (média \pm desvio médio), nos lixiviados do Branco, GI10, GI30, GD10, GD30, PM10, PM30 e CA5 (cada barra representa a média aritmética de três réplicas experimentais).

É necessário ressaltar, que os lixiviados representam quase como uma lavagem do solo e dos elementos que estão mobilizados em solução, mediante a quantidade de água.

Pela análise da Figura 79 é perceptível a quantidade substancial de macronutrientes (Ca, Mg e K) induzida no solo pelos tratamentos, principalmente pelo grânulo inteiro e desfeito, sendo superior no grânulo desfeito, comparativamente ao solo sem tratamento e mesmo relativamente ao CA. Em que este último apenas proporciona Ca devido à composição em CaCO_3 .

As pré-misturas apresentam resultados dispares relativamente composição da à solução de solo, enquanto que os lixiviados apresentam concentrações superiores relativamente ao estrato inferior de solo (Branco, GI e CA), os lixiviados das PM10 e PM30 apresentam um comportamento contrário, com concentrações inferiores. Isto pode dever-se mesmo à composição dos materiais originais utilizados para desenvolver tanto os grânulos e pré-misturas ter alguma variação, mas também ao efeito do pH ao nível dos elementos potencialmente tóxicos.

O grânulo inteiro, além de introduzir no solo macronutrientes, também introduz elementos potencialmente tóxicos, sendo observável em alguns casos no GI10 concentrações de elementos potencialmente tóxicos superiores ao branco, no entanto a tendência é o decréscimo da concentração.

Dos elementos metálicos mais preocupantes devido às quantidades libertadas é o Al, Cu, Mn e o Pb, no entanto, verifica-se que nos tratamentos que conduzem à subida do pH no solo ao fim das 72h (GD e PM), estes já não são detetados, ou são detetados em concentrações muito inferiores. Então espera-se que quando o grânulo inteiro atinja um pH superior a 7, embora demore mais tempo, os elementos potencialmente tóxicos estejam adsorvidos e imobilizados, consequentemente evitando a descarga destes nas águas receptoras, através dos lixiviados.

Comparando com os valores da concentração máxima admitidos pelo Decreto-Lei 236/98, para a qualidade de águas de rega, o limite apenas foi ultrapassado no Branco, GI10 e GI30. Os elementos onde se verificou foi no Al (20 mg/L), Cu (5 mg/L), Mn (10 mg/L), Zn (10 mg/L) e Cd (50 µg/L), os quais são elementos que estão dependentes do pH. No entanto ao fim dos 22 dias, como o solo está a 70% da capacidade de retenção de água, já não ocorrem lixiviações com tanta intensidade. No ambiente, este fenómeno está totalmente dependentes de fenómenos de precipitação intensa e com o aumento gradual do pH nos tratamentos GI10 e GI30.

6.6. Conteúdo pseudo-total, reativo e disponível no solo

Os resultados referentes às extrações encontram-se na Tabela 14, aqui apresenta-se o valor para o conteúdo pseudo-total presente no solo de cada elemento (AR: extração com aqua régia) bem como as frações reativas (extração com HNO_3) e disponíveis (CaCl_2). Os desvios médios e o coeficiente de variação, encontram-se no Anexo C, Tabela 23, Tabela 24, Tabela 25, Tabela 26, Tabela 27 e Tabela 28.

Como referido na metodologia, os métodos utilizados apresentam algumas limitações, sendo refletido na exatidão dos resultados, por exemplo do Ca e Mg. No caso do Ca, a fração reativa contém mais Ca que o resultado obtido pelo “pseudo-total”. Isto também poderá dever-se à realização das análises em laboratórios diferentes, com métodos de quantificação dos elementos diferentes.

Alguns valores relativamente ao pseudo-total não são detetados, isso deve-se aos limites de deteção pois são relativamente elevados, podendo efetivamente existir no solo.

Apesar de existirem algumas discrepâncias nos resultados, é possível estabelecer algumas relações e tendências relativamente ao efeito que os tratamentos proporcionaram ao solo.

O Ca apresenta valores de concentração inferiores no GI10 e GI30 relativamente aos restantes tratamentos, isto porque foi possível retirar os grânulos inteiros do solo (Figura 54 e Figura 75), enquanto que nos restantes tratamentos, o solo foi moído com estes. Como o CaCO_3 é um dos constituintes maioritários dos grânulos e pré-misturas e é o que compõe o CA, reflete-se nas concentrações elevadas de Ca.

De todos os tratamentos o que se mostrou menos eficaz foi o GI10, pois apesar de apresentar incrementos relativamente ao branco no que diz respeito aos macronutrientes, não é tão eficaz na imobilização dos metais (fração reativa) comparativamente aos restantes tratamentos, pelo menos a curto prazo.

Verifica-se que os tratamentos aumentam a quantidade de macronutrientes no solo, nomeadamente de Ca, K e P. Apesar de o CA referir na sua constituição como sendo de CaCO_3 , também que contem quantidades apreciáveis de Mg, apresentando incrementos significativos relativamente ao GD e PM e consequentemente ao branco e ao GI10.

No entanto os tratamentos com base nas cinzas e nos grânulos também promovem um incremento de elementos potencialmente tóxicos. Nesta experiência é perceptível o quanto o pH tem influência na mobilidade dos elementos na solução do solo.

Pelos resultados, é claro que os elementos e a sua mobilidade podem ser fracionados em três partes, a fração inerte, a reativa e o disponível. Este fracionamento nos elementos metálicos é primariamente controlado pelo pH, verifica-se isto no Al, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb e Zn.

Estes elementos com a subida do pH são adsorvidos (não na totalidade) na matriz sólida do solo, deixando de estar móveis e ficam reativos.

Este fenómeno é claro nos elementos que apresentam concentrações relativamente baixas como o caso do Cd, verifica-se que nos tratamentos onde a subida do pH foi mais evidente, este deixa de estar disponível (abaixo do limite de deteção) e aparece na fração reativa. Por sua vez, no branco e no GI10, onde o pH é relativamente baixo, este aparece na fração disponível. Tal como nos outros ensaios, o As apresenta um comportamento contrário aos outros elementos metálicos. O pseudo-total de As no solo, apesar de existirem algumas diferenças, a concentração ao longo de todos os tratamentos é da mesma ordem de grandeza, não existindo incrementos substanciais induzidos pelos tratamentos, no entanto verifica-se que este é mobilizado com a subida do pH e aparece em concentrações superiores na fração reativa.

Um dos elementos de maior atenção é o Fe, verificou-se a ocorrência de precipitados de ferro na solução do solo. Apesar de os tratamentos utilizados conterem quantidades substanciais de ferro, a concentração pseudo-total no solo é similar ao Branco, e em alguns casos inferior, principalmente nos estratos de solo onde foi verificado as ocorrências de precipitados de ferro.

Isto indica que as reações que ocorreram com o ferro, não foi apenas no ferro dos grânulos, mas também com parte do ferro presente no solo. Apesar disto os resultados obtidos são similares independentemente do pH. Ou seja, a quantidade de ferro presente na fração reativa é ligeiramente superior ao Branco e ao GI10, no entanto a quantidade que está disponível é muito pequena na ordem dos 0,0001% em todas as situações, e em alguns casos nem é detetado.

Apesar de o Mn também não ser dependente do pH, pelo menos não é o fator preponderante que implique a sua mobilidade no solo, a quantidade que está disponível é inferior ao branco e apresenta uma fração reativa muito superior.

Tabela 14 - Valores de concentração no solo após a aplicação dos tratamentos (AR) e as respectivas frações, reativa (HNO_3) e disponível (CaCl_2) (cada valor representa a média de três réplicas experimentais), de elementos macronutrientes (Ca, K, Mg, P) e elementos micronutrientes ou potencialmente tóxicos (Al, As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn), ao longo do perfil de solo, superior e inferior.

	Perfil	Branco		GI10		GI30		GD10		GD30		PM10		PM30		CA	
		Sup.	Inf.	Sup.	Inf.	Sup.	Inf.	Sup.	Inf.	Sup.	Inf.	Sup.	Inf.	Sup.	Inf.	Sup.	Inf.
Ca	AR (mg/kg)	n.d.	n.d.	333	267	3100	3000	4167	9433	5200	5833	5200	5633	5000	6233	6600	6833
	HNO ₃	12,6 ⁽¹⁾	16,0 ⁽¹⁾	93%	115%	115%	133%	130%	79%	109%	122%	105%	115%	116%	112%	124%	123%
	CaCl ₂	40,8 ⁽¹⁾	34,5 ⁽¹⁾	43%	110%	9%	13%	3%	3%	3%	8%	2%	6%	6%	9%	1%	2%
K	AR (mg/kg)	2267	2067	2167	2367	2333	2533	2433	2900	2600	2500	2367	2433	2633	2433	2133	2067
	HNO ₃	0,4%	1%	4%	7%	9%	13%	13%	17%	13%	20%	14%	17%	13%	17%	1%	1%
	CaCl ₂	0,3%	0,3%	2%	5%	1%	4%	1%	2%	1%	4%	1%	2%	2%	4%	n.d.	n.d.
Mg	AR (mg/kg)	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	200	233	233	433	200	300	233	300	200	300	3100	3400
	HNO ₃	7,9 ⁽¹⁾	12,8 ⁽¹⁾	24,7 ⁽¹⁾	27,1 ⁽¹⁾	74%	76%	92%	66%	87%	81%	81%	72%	69%	68%	113%	106%
	CaCl ₂	9,9 ⁽¹⁾	15,1 ⁽¹⁾	24,4 ⁽¹⁾	30,1 ⁽¹⁾	44%	47%	30%	19%	36%	40%	27%	27%	28%	37%	1%	2%
P	AR (mg/kg)	53,3	56,7	60,0	60,0	123	110	137	247	170	180	160	180	180	193	56,7	56,7
	HNO ₃	2%	2%	3%	2%	28%	38%	43%	32%	35%	41%	34%	34%	31%	31%	5%	6%
	CaCl ₂	2%	2%	2%	2%	1%	1%	0,4%	0,1%	0,3%	0,2%	0,1%	0,1%	0,1%	0,1%	n.d.	n.d.
Al	AR (mg/L)	1133	1167	1167	1133	1433	1367	1667	2200	1600	1633	1667	1833	1600	1667	1100	1067
	HNO ₃	9%	9%	9%	9%	27%	31%	39%	38%	38%	44%	39%	37%	34%	32%	11%	12%
	CaCl ₂	2,35%	2,30%	0,06%	0,03%	0,002%	0,003%	0,002%	0,004%	0,003%	0,002%	0,002%	0,001%	0,005%	0,002%	0,002%	n.d.
As	AR (mg/kg)	280	269	263	283	266	276	250	244	257	245	260	275	296	241	306	252
	HNO ₃	0,9%	1,0%	1,6%	1,7%	4,8%	5,3%	5,6%	6,8%	7,1%	8,6%	6,3%	6,9%	7,3%	9,9%	2,9%	4,2%
	CaCl ₂	0,01%	0,01%	0,01%	0,02%	0,08%	0,07%	0,16%	0,19%	0,13%	0,12%	0,17%	0,16%	0,14%	0,18%	0,06%	0,06%
Cd	AR (µg/kg)	133	150	150	100	133	133	150	133	100	100	167	100	100	100	200	100
	HNO ₃	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	12,5%	18,7%	16,1%	27,2%	29,5%	36,6%	18,7%	35,8%	31,1%	34,0%	7,6%	15,5%
	CaCl ₂	4,4%	4,9%	2,1%	2,5%	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

n.d. - Abaixo do limite de detecção. (1): Valor da concentração para aquela extração.

		Branco		GI10		GI30		GD10		GD30		PM10		PM30		CA	
Perfil		Sup.	Inf.	Sup.	Inf.	Sup.	Inf.	Sup.	Inf.	Sup.	Inf.	Sup.	Inf.	Sup.	Inf.	Sup.	Inf.
Co	AR (mg/kg)	0,57	0,53	0,53	0,57	0,67	0,57	0,70	0,83	0,63	0,67	0,73	0,97	0,77	0,70	0,60	0,63
	HNO ₃	8,1%	12,5%	7,0%	7,6%	13,5%	21,4%	22,7%	26,5%	26,8%	28,3%	23,1%	19,5%	18,9%	23,5%	19,1%	18,7%
	CaCl ₂	7,4%	10,9%	3,8%	4,0%	0,5%	1,0%	0,2%	0,3%	0,5%	0,8%	0,3%	0,2%	0,5%	0,9%	0,2%	n.d.
Cr	AR (mg/kg)	8,7	9,7	9,0	9,0	9,0	7,3	8,7	8,3	7,3	8,7	9,0	9,7	10,0	9,0	9,3	6,7
	HNO ₃	0,34%	0,45%	0,43%	0,41%	2,66%	3,66%	4,17%	5,70%	5,14%	5,21%	3,97%	4,10%	3,32%	4,05%	0,72%	0,98%
	CaCl ₂	0,04%	0,04%	0,02%	0,02%	0,02%	0,03%	n.d.	0,03%	0,03%	0,03%	n.d.	n.d.	n.d.	0,03%	n.d.	n.d.
Cu	AR (mg/kg)	108,0	112,5	105,9	109,8	101,9	106,6	104,0	101,5	107,1	99,7	97,4	101,9	104,6	92,7	106,9	102,5
	HNO ₃	17%	16%	17%	17%	19%	20%	19%	20%	20%	23%	19%	20%	22%	25%	18%	20%
	CaCl ₂	5,03%	4,93%	0,70%	0,68%	0,41%	0,64%	0,23%	0,31%	0,39%	0,63%	0,21%	0,30%	0,42%	0,65%	0,03%	0,05%
Fe	AR (%)	3,1	2,9	3,0	3,0	2,9	2,7	2,7	2,7	2,8	2,7	2,7	3,0	3,0	2,6	2,8	2,7
	HNO3	0,2%	0,2%	0,2%	0,2%	1,1%	1,8%	1,0%	1,3%	2,0%	3,3%	1,5%	1,8%	2,6%	3,8%	0,5%	0,5%
	CaCl2	0,0009%	0,0009%	0,0002%	0,0004%	0,0001%	0,0002%	0,0001%	0,0001%	0,0001%	0,0002%	0,0001%	0,0001%	n.d.	0,0002%	n.d.	n.d.
Mn	AR (mg/kg)	19,7	22,7	21,3	21,3	51,0	47,7	65,0	121,0	69,3	78,3	78,0	96,7	91,3	77,7	40,3	34,7
	HNO ₃	6%	7%	9%	7%	55%	67%	73%	54%	69%	73%	62%	53%	46%	61%	38%	46%
	CaCl ₂	5%	7%	5%	5%	2%	3%	1%	1%	2%	2%	2%	2%	2%	3%	0,3%	0,4%
Ni	AR (mg/kg)	1,37	1,43	1,40	1,53	1,60	1,37	1,77	2,23	1,73	1,77	1,90	2,33	1,83	1,90	1,63	1,57
	HNO ₃	0%	9%	0%	6%	15%	22%	21%	22%	24%	28%	20%	19%	20%	25%	16%	16%
	CaCl ₂	4,2%	4,9%	3,1%	3,5%	0,9%	1,6%	0,6%	0,6%	1,0%	1,4%	0,6%	0,5%	1,0%	1,4%	0,8%	n.d.
Pb	AR (mg/kg)	1910	2610	1729	1796	1766	1778	1662	1697	1773	1635	1571	1615	1888	1749	1754	1687
	HNO ₃	7%	5%	8%	9%	10%	10%	9%	9%	9%	11%	15%	12%	10%	13%	11%	8%
	CaCl ₂	1,46%	1,57%	0,24%	0,24%	0,0008%	0,0013%	0,0004%	0,0003%	0,0005%	0,0004%	n.d.	n.d.	0,0003%	0,0003%	0,0005%	0,0003%
Zn	AR (mg/kg)	49,0	56,3	54,3	49,7	59,7	47,3	49,7	64,3	51,7	48,7	51,0	46,0	51,3	47,3	59,7	54,0
	HNO ₃	37,1%	32,9%	33,0%	37,5%	31,8%	45,2%	39,4%	31,2%	41,0%	47,9%	37,2%	45,0%	44,6%	49,2%	32,1%	37,1%
	CaCl ₂	3,81%	4,20%	2,15%	2,08%	0,06%	n.d.	0,07%	0,04%	0,14%	0,18%	0,05%	0,06%	n.d.	n.d.	0,23%	n.d.

n.d. - Abaixo do limite de detecção.

As frações reativa e disponível estão em equilíbrio, mediante a subida do pH a maioria dos elementos são adsorvidos e passam para a fração reativa. No entanto, quando existe um desequilíbrio por forças externas que leve a mudanças bruscas neste equilíbrio, muitos destes elementos poderão mobilizar novamente para a solução de solo.

6.7. Discussão dos resultados

Dos materiais processados existem dois grandes grupos que apresentam comportamentos idênticos, intrinsecamente ligados à granulometria dos materiais. Um grupo com a granulometria superior, como o grânulo inteiro com 10 e 30% de lamas e um segundo grupo, cuja granulometria é inferior como é o caso do grânulo desfeito de 10 e 30% de lamas e as pré-misturas de 10 e 30% de lamas.

Estes últimos materiais e o corretivo alcalinizante, evidenciaram resultados imediatos no solo, após a sua aplicação. Estes tratamentos, elevaram o pH do solo para valores entre 6 e 8 após 24 h, conseguindo efetivamente neutralizar o pH ácido do solo. Apresentam ainda uma tendência de subida ao longo do decorrer do tempo, embora seja uma tendência mais gradual. A diferença entre os grânulos desfeitos e as pré-misturas em relação ao aumento do pH do solo, prende-se com o teor de lamas, ou seja, destes tratamentos cujo teor de lamas é superior, nomeadamente os de 30% de lamas conseguiram elevar o pH do solo a valores superiores (entre 7 e 8) relativamente aos tratamentos com 10% lamas (entre 6 e 7). Isto, porque os tratamentos citados que tem mais lamas na sua composição, têm um teor de CaO superior, que após a carbonatação/estabilização tem um valor neutralizante e um pH final (ensaio de lixiviação) superior de 7,9 para o grânulo com 10% de lamas e 9,8 para os grânulos 30% de lamas.

Ainda, os grânulos desfeitos e as pré-misturas têm uma performance similar ao corretivo alcalinizante, no que diz respeito à neutralização da acidez.

No entanto estes materiais, comparativamente ao corretivo alcalinizante apresentam vantagens tais como o aumento da disponibilidade de elementos na solução do solo como Ca, Mg, P e K, enquanto que o corretivo alcalinizante apenas mobiliza para a solução do solo Ca e Mg, mas em quantidades inferiores. Além disso os grânulos desfeitos e as pré-misturas com um teor de lamas superior promovem um incremento da matéria orgânica no solo e na solução do solo, enquanto que o corretivo alcalinizante tem apenas a função de corrigir o pH ácido do solo.

Como estes materiais corrigem o pH de forma quase imediata, a disponibilidade de elementos potencialmente tóxicos, tais como Al, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn é reduzida logo após a aplicação, isto verifica-se tanto nos grânulos desfeitos de 10 e 30% de lamas, como nas pré-misturas

de 10 e 30% de lamas, bem como no corretivo alcalinizante, apesar de os quatro primeiros conterem na sua constituição elementos potencialmente tóxicos.

A grande desvantagem da aplicação destes materiais prende-se com o impacto imediato ao nível da salinidade no solo bem como o aumento considerável da concentração de cloretos na solução do solo.

Os grânulos desfeitos com 10 e 30% de lamas provocaram um aumento da condutividade elétrica do solo nas primeiras 72h para valores próximos de 10 mS/cm e as pré-misturas, apesar de nos estratos inferiores apresentarem valores próximos dos 6 mS/cm no mesmo período, os lixiviados recolhidos nas pré-misturas com 30% de lamas chegam a atingir valores próximos dos 16 mS/cm, enquanto que os restantes atingiram valores máximos de 12 mS/cm. No entanto apesar destes valores serem elevados, com o decorrer do tempo e gradualmente à medida que os elementos que mais contribuem para a condutividade elétrica do solo são lixiviados, sejam o Ca, K, Mg, Na e eventualmente os cloretos, a condutividade elétrica do solo, pelo menos nos estratos superiores (correspondentes a aproximadamente 10 cm) baixa para a gama dos valores recomendados 2 a 4 mS/cm.

Relativamente aos cloretos, estes materiais também promovem um aumento considerável nas primeiras 72h, surgindo sempre um pico máximo da concentração durante esse período com valores variáveis entre réplicas do mesmo tratamento, mas com valores que rondam os 500 e 1000 mg/L nos estratos superiores e os 3000 a 5000 mg/L nos estratos inferiores. No entanto, e tal como na condutividade elétrica, a tendência natural é que os iões de cloro sejam lixiviados do solo, então passados cerca de 30 dias nos estratos superiores apresentam valores de 250 mg/L.

Relativamente aos grânulos inteiros de 10 e 30% de lamas, como estes tem uma granulometria superior, a sua incorporação e distribuição no solo não é tão uniforme como os restantes tratamentos, levando a que a difusão e o efeito positivo pretendido no solo seja retardado.

Os grânulos inteiros demonstraram uma grande variabilidade de resultados entre réplicas e entre estratos de solo relativamente ao pH, no entanto ao fim de 30 dias decorridos nos ensaios de incubação, quer em vaso quer em coluna, estes mostraram-se capazes de elevar o pH do solo para valores entre 5 e 6 no caso do grânulo inteiro com 10% de lamas e valores de pH entre 6 e 8 no caso do grânulo inteiro com 30% de lamas, ambos na dosagem de 5%. Aqui, a eficácia do tratamento está relacionada com a dosagem destes materiais, isto é, caso a dosagem seja superior, neste caso a de 10%, ao incorporar mais material no solo, a distribuição será mais uniforme, reduzindo o tempo a que demora a elevar o pH do solo para cerca de 15 dias e com resultados mais definidos, com o pH a variar entre 7 e 8, no grânulo de 30% de lamas. A diferença entre o grânulo inteiro de 10% e

30% de lamas, remete mais uma vez para o conteúdo em lamas e ao poder neutralizante, em que os grânulos inteiros com 30% de lamas têm um poder neutralizante superior e consequentemente elevam o pH do solo para valores superiores. De ressaltar que o grânulo com 10% de lamas, durante a experiência não provocou alterações significativas no pH, no entanto é esperado que num período mais alargado este possa vir a elevar o pH do solo para valores entre 6 e 7, tal como acontece com o homólogo, o grânulo desfeito de 10% de lamas.

Estes grânulos também aumentam a disponibilidade de macronutrientes na solução do solo e o conteúdo de matéria orgânica no solo e na solução do solo, colocando-os em vantagem relativamente ao corretivo alcalinizante comercial.

Relativamente à matéria orgânica, os grânulos inteiros têm uma vantagem perante os restantes tratamentos, pois apesar do aumento de matéria orgânica no solo ser benéfico, um aumento excessivo e de forma imediata e impactante como os grânulos desfeitos e pré-misturas, poderá levar a mobilização dos elementos potencialmente tóxicos que estão complexados com a matéria orgânica a pH neutro logo nos momentos iniciais, como por exemplo Cu, Mn, Ni e Na. Aqui a adição de matéria orgânica, também deveria ser incorporada no grânulo de forma estabilizada, ou já com algum grau de estabilização para evitar o desenvolvimento de microrganismos nas condições de operação da série 2 (anaerobiose), dos ensaios de incubação em coluna.

Um dos efeitos negativos com o retardamento do efeito no pH do solo e de todos os materiais processados é conterem na sua composição elementos potencialmente tóxicos, a diferença resume-se na capacidade destes elevarem o pH do solo nos instantes iniciais, ou seja, o grupo de materiais que eleva o pH do solo para valores neutros consegue reduzir a disponibilidade de elementos potencialmente tóxicos na solução do solo e comparativamente ao branco imobilizar estes elementos. Os restantes materiais que demoram mais tempo a elevar o pH do solo como o grânulo inteiro com 30% de lamas nas duas dosagens, nos instantes iniciais agrava a mobilidade de elementos potencialmente tóxicos no solo, mas à medida que elevam o pH do solo para valores neutros, existe uma redução abrupta na mobilidade dos elementos na solução do solo, à exceção do grânulo inteiro que no decorrer da experiência ainda apresentava um pH no solo ligeiramente ácido.

As dosagens testadas deveriam ter sido adaptadas ao tipo de tratamento que é aplicado no solo, isto é, os materiais cuja granulometria é inferior deveriam ser utilizadas dosagens mais baixas como por exemplo a de 5%, e nos grânulos inteiros de 10 e 30% de lamas usar dosagens mais elevadas como por exemplo a 10%.

Em termos de eficiência de aplicação de materiais com a dose de 5% mostrou-se adequada a todos os tratamentos, à exceção do grânulo inteiro com 10% de lamas, mas é possível incorporar mais material no solo, especialmente se este está sob a forma granulada, pois existe um retardamento do efeito no solo (seja pH e matéria orgânica), não existindo um choque imediato, sendo apenas necessário resolver questões como a salinidade e a quantidade de cloretos. A aplicação desta dose no local da mina é possível, mas será necessário esperar pelo menos um mês para que a concentração de cloretos e a salinidade do solo baixem, pelo menos para o desenvolvimento de gramíneas devido a profundidade da raiz da planta.

Esta lixiviação ao longo do perfil, relativamente a elementos que contribuem para a condutividade elétrica, cloretos e eventualmente elementos potencialmente tóxicos, apenas foi possível verificar através dos ensaios de incubação em coluna. Este tipo de ensaios apesar de serem mais morosos e difíceis de executar, permitem simular condições mais próximas da realidade que os ensaios de incubação em vasos, tendo em conta o perfil de solo estudado. No entanto existiram alguns problemas que surgiram nomeadamente a criação de camadas impermeáveis alagadas. As colunas deveriam ter um diâmetro superior de forma a aumentar a área superficial de solo em contacto com o ar e eventualmente com a água de forma a ser mais fácil a infiltração e evitar o desenvolvimento de microrganismos anaeróbios, como ocorreu na série 2 de ensaios de incubação em coluna, visto que se afasta daquilo que poderá vir a ocorrer no terreno, pois é uma zona com algum declive e em situações de precipitação extrema, não existindo condições para a infiltração de água esta irá escorrer.

(Esta página foi deixada intencionalmente em branco)

7. Conclusão

As análises aos solos revelaram, que apesar de serem da mesma localização, apresentam uma concentração de elementos potencialmente tóxicos e uma textura dispare. No entanto estes solos mineiros são solos ácidos e estão extensamente degradados e contaminados, sendo solos estéreis comparativamente aos solos naturais e agrícolas portugueses (Inácio et al., 2008; Rodrigues et al., 2010). Estes na sua constituição apresentam baixos teores de matéria orgânica, baixos teores de carbono orgânico e nutrientes. Além disso, apresentam uma concentração elevada de elementos potencialmente tóxicos, como As, Hg e Pb.

Dos materiais processados, o que apresenta um maior potencial para a remediação de solos são os grânulos com 30% de lamas, pois não provoca um impacto imediato e brusco no solo ao nível do pH, condutividade elétrica, cloretos e na incorporação de matéria orgânica. Estes são os que apresentam valores relativamente altos na sua constituição em K_2O , P_2O_5 e matéria orgânica. No entanto, não foi possível enquadrá-lo adequadamente no grupo três de adubos organominerais, pelo Decreto-Lei nº103/2015 de 15 de junho, isto pois contém teores baixos de azoto.

Os materiais processados, entenda-se por grânulos inteiros, grânulos desfeitos e pré-misturas, aplicados ao solo em todos os ensaios de incubação, trazem melhorias aos solos mineiros em termos de correção do pH. No entanto, a principal diferença entre estes tratamentos é o tempo a que corrigiram o pH do solo, para valores neutros. O tempo necessário para atingir esse efeito está dependente da área superficial dos materiais em contacto com o solo, ou seja, depende da granulometria e da dose de aplicação destes materiais no solo.

Os materiais cuja granulometria é reduzida, como os grânulos desfeitos, pré-misturas e o corretivo alcalinizante, elevaram o pH do solo para valores neutros, passadas 24h. Por sua vez, os materiais cuja granulometria é superior, impreterivelmente os grânulos inteiros, também elevaram o pH do solo para valores neutros, mas demoraram cerca de 15 dias, no caso dos grânulos com uma dose de aplicação de 10% no solo e de cerca de um mês, nos grânulos com uma dose de aplicação no solo de 5%. No entanto, caso os grânulos com uma dose de aplicação de 5% no solo, tivessem uma granulometria inferior, elevariam o pH do solo mais rapidamente e cumpririam os critérios do Decreto-Lei nº103/2015 para os adubos organominerais, nomeadamente, se apresentassem uma granulometria inferior a 5 mm.

Estes materiais processados, contém elevados teores em cloretos e em todos os ensaios existiu uma libertação de cloretos para a solução do solo e conseqüentemente para os lixiviados, tendo atingido valores muito superiores ao valor máximo admitido para águas superficiais, mediante as

normas definidas pelo Decreto-Lei nº236/98, sendo este valor de 250 mg/L. Apesar disto, a concentração de cloretos diminui com o decorrer do tempo, e nos tratamentos aplicados no solo, cuja composição é superior em lamas (estas contêm menos cloro do que as cinzas), ao fim de 30 dias apresentam valores próximos ao limite máximo admitido, no decreto citado acima.

Os cloretos apresentam uma elevada mobilidade em solução, pois a sua concentração, aumenta ao longo do perfil de solo, existindo uma acumulação nos estratos inferiores, dos perfis de solo em todas as colunas da série 1 e 2. O que leva a concluir, que após a aplicação dos materiais processados no solo e com a adição de água no sistema, o ião cloreto irá ser lixiviado e consequente sofrer diluição na solução do solo.

Relativamente à condutividade elétrica, verificou-se que esta se correlaciona positivamente com a abundância de cloretos e alguns macronutrientes. No entanto, a CE apresenta uma tendência similar ao comportamento observado na mobilidade dos cloretos, ou seja, o aumento da salinidade no solo está fortemente dependente da concentração de cloretos e de alguns elementos como o Na, na solução de solo. O corretivo alcalinizante também provoca um aumento da concentração de cloretos e um aumento da condutividade elétrica, no entanto, comparativamente aos materiais processados, este aumento é negligenciável.

A vantagem dos materiais processados comparativamente ao corretivo alcalinizante e a algumas soluções no mercado com o mesmo fim, é a adição de nutrientes ao solo, como Ca, K, Mg e P. Apesar de o corretivo alcalinizante também promover um aumento de Ca devido à sua constituição em carbonato de cálcio, os materiais processados (dependendo da área superficial em contacto com o solo), promovem um aumento superior da concentração destes nutrientes na solução do solo. No entanto, devido à natureza das cinzas utilizadas para o processamento dos materiais utilizados, também provocam um aumento da concentração de elementos potencialmente tóxicos. Sendo que a mobilidade de alguns elementos potencialmente tóxicos é predominantemente dependente do pH da solução do solo, a adição e mobilização dos elementos potencialmente tóxicos presente nestes materiais, está dependente da rapidez que estes apresentam na capacidade de neutralizar o pH. Isto é, os materiais que efetivamente demoraram mais tempo a elevar o pH do solo, no início das séries 1 e 2, apresentavam na solução do solo valores de concentração superiores destes elementos comparativamente os materiais cuja granulometria é inferior e mesmo em relação ao solo sem tratamento, cujo pH é ácido. No entanto, no fim das experiências, existiu uma redução significativa da concentração de elementos potencialmente tóxicos no solo, apresentando taxas de imobilização elevadas, em algumas situações próximas de 100%.

Aquando a subida do pH, existe a mobilização de As para a solução do solo, sendo espetável, pois o As forma essencialmente compostos aniônicos, sendo a mobilidade destes maioritariamente controlada pelo pH. O aumento do pH, provoca uma alteração no equilíbrio entre as fases reativas e disponível no solo, com o aumento deste, os catiões metálicos são adsorvidos/imobilizados nas estruturas físicas do solo. Pela análise deste fracionamento, verificou-se um gradiente entre as fases disponível e reativa do solo sem tratamento, comparativamente aos solos que foram alvo de tratamento. No entanto, estas duas fases estão em constante equilíbrio, e caso exista algum fator externo que provoque alterações neste equilíbrio, como por exemplo a descida brusca do pH, os elementos que estão adsorvidos/imobilizados são novamente mobilizados para a solução do solo. Os materiais processados agem ainda como fornecedores de matéria orgânica, promovida pela incorporação de lamas no grânulo e agem como agentes estruturantes do solo, implicando positivamente na capacidade de retenção de água no solo. No entanto, estas lamas deveriam ser incorporadas nos materiais já com alguma estabilização biológica, para evitar situações de redução e a proliferação de microrganismos.

Relativamente aos lixiviados, estes representam o que está mobilizado na solução do solo, sendo a tendência de apresentar na sua composição valores de concentração de elementos potencialmente tóxicos, próximos ou superiores ao último estrato do perfil de solo. As águas que percolam ao longo da coluna, “lavam” o solo e todos os contaminantes que estão em solução acabam por ser lixiviados. A atividade mineira, pode alterar profundamente a composição química e as propriedades físicas do solo. Urge a necessidade da recuperação destas áreas extensamente contaminadas, como verificado nos solos provenientes das escomboreiras da mina de São Domingos.

A adição destes materiais nos solos mineiros, apesar de não cumprirem em alguns dos critérios como o teor em N e P, bem como a granulometria, para serem classificados como um adubo organomineral, existe um potencial nestes produtos para os fins de remediação destes solos e na melhoria das suas funções. Existe ainda espaço para a refinação destes produtos, ao nível da granulometria, na incorporação de lamas já compostadas, apesar de apresentarem quantidades inferiores de azoto ou a incorporação de outros resíduos cuja composição seja rica em N e P, visto que a concentração de P na solução do solo é desprezável.

O grânulo aplicado inteiro, com doses reduzidas, apesar de demorar cerca de 30 dias a elevar o pH do solo, torna-se a opção mais vantajosa, pois implica a libertação de contaminantes em menores quantidades para estes solos, além disso, como o material tem a forma de um grânulo, o processo de degradação deste é mais demorado, levando a que tenha um efeito mais duradouro no solo, podendo mesmo ser superior ao corretivo alcalinizante comercial.

Referências consultadas

- Alloway, B. J. (1995). *Heavy Metals in Soils. Heavy metals in soils*. <https://doi.org/10.1007/978-94-011-1344-1>
- Alvarenga, P., Palma, P., De Varennes, A., & Cunha-Queda, A. C. (2012). A contribution towards the risk assessment of soils from the São Domingos Mine (Portugal): Chemical, microbial and ecotoxicological indicators. *Environmental Pollution*, 161, 50–56. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2011.09.044>
- Antunes, I. M. H. R., Gomes, M. E. P., Neiva, A. M. R., Carvalho, P. C. S., & Santos, A. C. T. (2016). Potential risk assessment in stream sediments, soils and waters after remediation in an abandoned W>Sn mine (NE Portugal). *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 133, 135–145. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2016.06.045>
- Asensio, V., Covelo, E. F., & Kandeler, E. (2013). Soil management of copper mine tailing soils - Sludge amendment and tree vegetation could improve biological soil quality. *Science of the Total Environment*, 456–457, 82–90. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.03.061>
- Azam, S., & Li, Q. (2010). Tailings dam failures: A review of the last one hundred years. *Geotechnical News*, 28(4), 50–53. Retrieved from <http://www.infomine.com/library/publications/docs/azam2010.pdf>
- Barham, P., Begg, E., Foote, S., Henderson, J., Jansen, P., Pert, H., ... Woolner, D. (1997). *Guidelines for Soil Description. Disease Management & Health Outcomes* (Vol. 1). <https://doi.org/10.2165/00115677-199701040-00003>
- Beane, S. J., Comber, S. D. W., Rieuwerts, J., & Long, P. (2016). Abandoned metal mines and their impact on receiving waters: A case study from Southwest England. *Chemosphere*, 153, 294–306. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.03.022>
- Belviso, C. (2017). State-of-the-art applications of fly ash from coal and biomass: A focus on zeolite synthesis processes and issues. *Progress in Energy and Combustion Science*. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2017.10.004>
- Bétournay, M. C. (2009). Abandoned metal mine stability risk evaluation. *Risk Analysis*, 29(10), 1355–1370. <https://doi.org/10.1111/j.1539-6924.2009.01267.x>
- Biedermann, F., & Obernberger, I. (2005). Ash-related Problems during Biomass Combustion and Possibilities for a Sustainable Ash Utilisation Friedrich Biedermann. *Proceedings of the Internacional Conference "World Renewable Energy Congress" (WREC)*, (x), 8. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2009.10.007>
- Bonten, L. T. C., Groenenberg, J. E., Weng, L., & van Riemsdijk, W. H. (2008). Use of speciation and complexation models to estimate heavy metal sorption in soils. *Geoderma*, 146(1–2), 303–310. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2008.06.005>
- Briki, M., Ji, H., Li, C., Ding, H., & Gao, Y. (2015). Characterization, distribution, and risk assessment of heavy metals in agricultural soil and products around mining and smelting areas of Hezhang, China. *Environmental Monitoring and Assessment*, 187(12), 767. <https://doi.org/10.1007/s10661-015-4951-2>
- Burlakovs, J., Kriipsalu, M., Klavins, M., Bhatnagar, A., Vincevica-Gaile, Z., Stenis, J., ... Hogland, W.

- (2017). Paradigms on landfill mining: From dump site scavenging to ecosystem services revitalization. *Resources, Conservation and Recycling*, 123, 73–84. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2016.07.007>
- CCME. (1999a). Canadian Soil Quality Guidelines for the Protection of Environmental and Human Health - Lead. Retrieved from <http://ceqg-rcqe.ccme.ca/download/en/269>
- CCME. (1999b). Canadian Soil Quality Guidelines for the Protection of Environmental and Human Health - Mercury (inorganic), 1–6. Retrieved from <http://ceqg-rcqe.ccme.ca/download/en/270>
- CCME. (2001). Canadian Soil Quality Guidelines for the Protection of Environmental and Human Health - Arsenic (Inorganic), 7. Retrieved from <http://ceqg-rcqe.ccme.ca/download/en/257?redir=1508678335>
- CCME. (2006). Soil Quality Guidelines for the Protection of Environmental and Human Health - Summary Table, 1–6.
- CE. (2006). Proposta de Diretiva do Parlamento Europeu e do Conselho que estabelece um quadro para a proteção do solo e altera a Diretiva 2004/35/CE. Retrieved from <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/PT/TXT/PDF/?uri=CELEX:52006PC0232&from=PT>
- CE. (2012). *Relatório da comissão ao Parlamento Europeu, ao Conselho, ao Comité Económico e Social Europeu e ao Comité das Regiões - Aplicação da estratégia tematica relativa ao solo e as atividades em curso*. Retrieved from <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/PT/TXT/PDF/?uri=CELEX:52012DC0046&from=EN>
- Chalov, S. R. (2014). Effects of lacer mining on suspended sediment budget: case study of north of Russia's Kamchatka Peninsula. *Hydrological Sciences Journal / Journal Des Sciences Hydrologiques*, 59(5), 1081–1094. <https://doi.org/10.1080/02626667.2014.903330>
- Costello, C. (2003). Acid Mine Drainage: Innovative Treatment Technologies. *National Network of Environmental Management Studies Fellow, U.S. EPA*, (October), 52. Retrieved from www.clu-in.org
- Cruz, N. C., Rodrigues, S. M., Carvalho, L., Duarte, A. C., Pereira, E., Römken, P. F. A. M., & Tarelho, L. A. C. (2017). Ashes from fluidized bed combustion of residual forest biomass: recycling to soil as a viable management option. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(17), 14770–14781. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-9013-6>
- Demeyer, A., Voundi Nkana, J. C., & Verloo, M. G. (2001). Characteristics of wood ash and influence on soil properties and nutrient uptake: An overview. *Bioresource Technology*, 77(3), 287–295. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(00\)00043-2](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(00)00043-2)
- Derakhshan Nejad, Z., Jung, M. C., & Kim, K. H. (2017). Remediation of soils contaminated with heavy metals with an emphasis on immobilization technology. *Environmental Geochemistry and Health*, pp. 1–27. <https://doi.org/10.1007/s10653-017-9964-z>
- Di Maria, F., Micale, C., Sordi, A., Cirulli, G., & Marionni, M. (2013). Urban mining: Quality and quantity of recyclable and recoverable material mechanically and physically extractable from residual waste. *Waste Management*, 33(12), 2594–2599. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2013.08.008>
- Do Carmo Horta, M., & Torrent, J. (2007). Phosphorus desorption kinetics in relation to

- phosphorus forms and sorption properties of Portuguese acid soils. *Soil Science*, 172(8), 631–638. <https://doi.org/10.1097/ss.0b013e3180577270>
- Due Kadenic, M. (2015). Socioeconomic value creation and the role of local participation in large-scale mining projects in the Arctic. *Extractive Industries and Society*, 2(3), 562–571. <https://doi.org/10.1016/j.exis.2015.04.010>
- EDM. (2011). *a Herança Das Minas Abandonadas. O Enquadramento E a Actuação Em Portugal*.
- EDM. (2017). Concessão à EDM - Caracterização e recuperação ambiental das áreas mineiras degradadas e a sua monitorização. Retrieved October 17, 2017, from <http://edm.pt/area-ambiental/a-concessao/>
- Environmental Law Alliance Worldwide. (2010). *Guidebook for Evaluating Mining Project EIAs* (1st ed.). Retrieved from <http://www.elaw.org/files/mining-eia-guidebook/Full-Guidebook.pdf>
- EPA. (1999). CONSIDERING ECOLOGICAL PROCESSES IN ENVIRONMENTAL IMPACT ASSESSMENTS, (July), 90. Retrieved from <https://www.epa.gov/sites/production/files/2014-08/documents/ecological-processes-eia-pg.pdf>
- Etiégni, L., & Campbell, A. G. (1991). Physical and chemical characteristics of wood ash. *Bioresource Technology*, 37(2), 173–178. [https://doi.org/10.1016/0960-8524\(91\)90207-Z](https://doi.org/10.1016/0960-8524(91)90207-Z)
- Evanko, C. R., Ph, D., & Dzombak, D. A. (1997). Remediation of Metals-Contaminated Soils and Groundwater. *Gwrtac Series*, 1(October), 1–61. Retrieved from <http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.441.1118&rep=rep1&type=pdf>
- Evans, A. M. (1997). *An introduction to economic geology and its environmental impact / Anthony M. Evans*. (1st ed.). Blackwell Science. Retrieved from http://encore.unisa.ac.za/iii/encore/record/C__Rb2350581__SPlatinum_mining__Orightresult__U__X1?lang=eng&suite=cobalt
- Farrell, M., Perkins, W. T., Hobbs, P. J., Griffith, G. W., & Jones, D. L. (2010). Migration of heavy metals in soil as influenced by compost amendments. *Environmental Pollution*, 158(1), 55–64. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2009.08.027>
- Fawell, J. K., Ohanian, E., Giddings, M., Toft, P., Magara, Y., & Jackson, P. (2004). Sulfate in Drinking-water Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality. *World Health Organization*, 8. Retrieved from http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/sulfate.pdf
- Fawzy, E. M. (2008). Soil remediation using in situ immobilisation techniques. *Chemistry and Ecology*, 24(2), 147–156. <https://doi.org/10.1080/02757540801920154>
- Geissdoerfer, M., Savaget, P., Bocken, N. M. P., & Hultink, E. J. (2017). The Circular Economy – A new sustainability paradigm? *Journal of Cleaner Production*. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.12.048>
- Ginocchio, R., Cárcamo, V., Bustamante, E., Trangolao, E., de la Fuente, L. M., & Neaman, A. (2013). Efficacy of fresh and air-dried biosolids as amendments for remediation of acidic and metal-polluted soils: A short-term laboratory assay. *Journal of Soil Science and Plant Nutrition*, 13(ahead), 0–0. <https://doi.org/10.4067/S0718-95162013005000068>
- Hamilton, W. A. (1985). Sulphate-Reducing Bacteria and Anaerobic Corrosion. *Annual Review of Microbiology*, 39(1), 195–217. <https://doi.org/10.1146/annurev.mi.39.100185.001211>

- Horne, D. J., & Scotter, D. R. (2016). The available water holding capacity of soils under pasture. *Agricultural Water Management*, 177, 165–171.
<https://doi.org/10.1016/j.agwat.2016.07.012>
- Hytönen, J. (2003). Effects of wood, peat and coal ash fertilization on Scots pine foliar nutrient concentrations and growth on afforested former agricultural peat soils. *Silva Fennica*, 37(2), 219–234. Retrieved from
<http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.606.3056&rep=rep1&type=pdf>
- IFC. (2007). Environmental , Health and Safety Guidelines for Mining. *Health (San Francisco)*, 1–33.
<https://doi.org/http://www.ifc.org/ehsguidelines>
- Inácio, M., Pereira, V., & Pinto, M. (2008). The Soil Geochemical Atlas of Portugal: Overview and applications. *Journal of Geochemical Exploration*, 98(1–2), 22–33.
<https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2007.10.004>
- Ingerslev, M., Skov, S., Sevel, L., & Pedersen, L. B. (2011). Element budgets of forest biomass combustion and ash fertilisation - A Danish case-study. *Biomass and Bioenergy*, 35(7), 2697–2704. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.03.018>
- Jackson, A. P., & Alloway, B. J. (1991). The bioavailability of cadmium to lettuce and cabbage in soils previously treated with sewage sludges. *Plant and Soil*, 132(2), 179–186.
<https://doi.org/10.1007/BF00010398>
- Jacobs, L. W., Syers, J. K., & Keeney, D. R. (1970). Arsenic sorption by soils. *Soil Science Society of America Journal*, 34, 750.
- Jain, R. K., Cui, Z. “Cindy,” & Domen, J. K. (2016). *Environmental Impact of Mining and Mineral Processing. Environmental Impact of Mining and Mineral Processing*.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-804040-9.00006-1>
- Jain, R., Urban, L., Balbach, H., & Webb, M. D. (2012). *HANDBOOK OF ENVIRONMENTAL ENGINEERING ASSESSMENT Strategy, Planning, and Management*. Butterworth-Heinemann.
<https://doi.org/10.1016/C2010-0-66812-X>
- Jawahir, I. S., & Bradley, R. (2016). Technological Elements of Circular Economy and the Principles of 6R-Based Closed-loop Material Flow in Sustainable Manufacturing. *Procedia CIRP*, 40, 103–108. <https://doi.org/10.1016/j.procir.2016.01.067>
- Jennings, S. R., Blicher, S., Neuman, P., & Dennis, R. (2008). Acid mine drainage and effects on fish health and ecology: a review. *Reclamation Research Group*, 1(1), 1–26.
- Johnson, D. B. (2003). Chemical and microbiological characteristics of mineral spoils and drainage waters at abandoned coal and metal mines. *Water, Air, and Soil Pollution*, 3(1), 47–66.
<https://doi.org/10.1023/A:1022107520836>
- Johnson, D. B., & Hallberg, K. B. (2005). Acid mine drainage remediation options: A review. *Science of the Total Environment*, 338(1–2 SPEC. ISS.), 3–14.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2004.09.002>
- Jung, M. C. (2001). Heavy metal contamination of soils and waters in and around the Imcheon Au – Ag mine , Korea, 16, 1369–1375. Retrieved from https://ac.els-cdn.com/S0883292701000403/1-s2.0-S0883292701000403-main.pdf?_tid=00bc43de-ada3-11e7-873f-00000aacb361&acdnat=1507630307_a100c9e93da3b6b3bdd101a5e8ca7d46

- Kalra, N., Harit, R. C., & Sharma, S. K. (2000). Effect of flyash incorporation on soil properties of texturally variant soils. *Bioresource Technology*, 75(1), 91–93. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(00\)00036-5](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(00)00036-5)
- Kapur, A., & Graedel, T. E. (2006). Copper mines above and below the ground. *Environmental Science and Technology*. <https://doi.org/10.1021/es0626887>
- Karna, R. R., Luxton, T., Bronstein, K. E., Hoponick Redmon, J., & Scheckel, K. G. (2017). State of the science review: Potential for beneficial use of waste by-products for in situ remediation of metal-contaminated soil and sediment. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 47(2), 65–129. <https://doi.org/10.1080/10643389.2016.1275417>
- Kefeni, K. K., Msagati, T. A. M., & Mamba, B. B. (2017). Acid mine drainage: Prevention, treatment options, and resource recovery: A review. *Journal of Cleaner Production*, 151, 475–493. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.03.082>
- Kim, R. Y., Yoon, J. K., Kim, T. S., Yang, J. E., Owens, G., & Kim, K. R. (2015). Bioavailability of heavy metals in soils: definitions and practical implementation—a critical review. *Environmental Geochemistry and Health*, 37(6), 1041–1061. <https://doi.org/10.1007/s10653-015-9695-y>
- Kirpichtchikova, T. A., Manceau, A., Spadini, L., Panfili, F., Marcus, M. A., & Jacquet, T. (2006). Speciation and solubility of heavy metals in contaminated soil using X-ray microfluorescence, EXAFS spectroscopy, chemical extraction, and thermodynamic modeling. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(9), 2163–2190. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2006.02.006>
- Krook, J., & Baas, L. (2013). Getting serious about mining the technosphere: A review of recent landfill mining and urban mining research. *Journal of Cleaner Production*, 55, 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2013.04.043>
- Kumar, P. A., & Vengatasalam, R. (2015). Mineral Beneficiation by Heap Leaching Technique in Mining. *Procedia Earth and Planetary Science*, 11, 140–148. <https://doi.org/10.1016/j.proeps.2015.06.018>
- Lazarevic, D., & Valve, H. (2017). Narrating expectations for the circular economy: Towards a common and contested European transition. *Energy Research and Social Science*, 31, 60–69. <https://doi.org/10.1016/j.erss.2017.05.006>
- Lee, M. H., Park, J. H., & Matzner, E. (2018). Sustained production of dissolved organic carbon and nitrogen in forest floors during continuous leaching. *Geoderma*, 310, 163–169. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2017.07.027>
- Lee, S. B., Lee, Y. B., Lee, C. H., Hong, C. O., Kim, P. J., & Yu, C. (2008). Characteristics of boron accumulation by fly ash application in paddy soil. *Bioresource Technology*, 99(13), 5928–5932. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.11.022>
- Ling, W., Shen, Q., Gao, Y., Gu, X., & Yang, Z. (2007). Use of bentonite to control the release of copper from contaminated soils. *Australian Journal of Soil Research*, 45(8), 618–623. <https://doi.org/10.1071/SR07079>
- Litvintsev, V. S. (2013). Resource Potential of Placer Mining Waste, 49(1), 99–105. <https://doi.org/10.1134/S1062739149010127>
- Lottermoser, B. (2010). *Mine Wastes*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-12419-8>

- Lu, T., Liu, S. dong, Wang, B., Wu, R. xin, & Hu, X. wu. (2017). A Review of Geophysical Exploration Technology for Mine Water Disaster in China: Applications and Trends. *Mine Water and the Environment*, 36(3), 331–340. <https://doi.org/10.1007/s10230-017-0467-z>
- Luís, A. T., Teixeira, P., Almeida, S. F. P., Ector, L., Matos, J. X., & Ferreira Da Silva, E. A. (2009). Impact of acid mine drainage (AMD) on water quality, stream sediments and periphytic diatom communities in the surrounding streams of aljustrel mining area (Portugal). *Water, Air, and Soil Pollution*, 200(1–4), 147–167. <https://doi.org/10.1007/s11270-008-9900-z>
- Marcus, J. J. (1997). *Mining Environment Handbook: Effects of Mining on the Environment and American Environmental Control on Mining*. Imperial College Press.
- Marshall, B. G., & Veiga, M. M. (2017). Formalization of artisanal miners: Stop the train, we need to get off! *Extractive Industries and Society*. <https://doi.org/10.1016/j.exis.2017.02.004>
- Meers, E., Du Laing, G., Unamuno, V., Ruttens, A., Vangronsveld, J., Tack, F. M. G., & Verloo, M. G. (2007). Comparison of cadmium extractability from soils by commonly used single extraction protocols. *Geoderma*, 141(3–4), 247–259. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2007.06.002>
- Meloro, J., Perroy, R., & Careas, S. (2015). World population prospects. *United Nations*, 1(6042), 587–92. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>
- Mhlongo, S. E., & Amponsah-Dacosta, F. (2016). A review of problems and solutions of abandoned mines in South Africa. *International Journal of Mining, Reclamation and Environment*, 30(4), 279–294. <https://doi.org/10.1080/17480930.2015.1044046>
- Michalzik, B., Kalbitz, K., Park, J. H., Solinger, S., & Matzner, E. (2001). Fluxes and concentrations of dissolved organic carbon and nitrogen - A synthesis for temperate forests. *Biogeochemistry*, 52(2), 173–205. <https://doi.org/10.1023/A:1006441620810>
- Mielke, R. E., Pace, D. L., Porter, T., & Southam, G. (2003). A critical stage in the formation of acid mine drainage: Colonization of pyrite by *Acidithiobacillus ferrooxidans* under pH-neutral conditions. *Geobiology*, 1(1), 81–90. <https://doi.org/10.1046/j.1472-4669.2003.00005.x>
- Miller, D. (2008). Using aquaculture as a post-mining land use in West Virginia. *Mine Water and the Environment*, 27(2), 122–126. <https://doi.org/10.1007/s10230-008-0038-4>
- Mitra, B. N., Karmakar, S., Swain, D. K., & Ghosh, B. C. (2005). Fly ash - A potential source of soil amendment and a component of integrated plant nutrient supply system. In *Fuel* (Vol. 84, pp. 1447–1451). <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2004.10.019>
- Navarro, M. C., Pérez-Sirvent, C., Martínez-Sánchez, M. J., Vidal, J., Tovar, P. J., & Bech, J. (2008). Abandoned mine sites as a source of contamination by heavy metals: A case study in a semi-arid zone. *Journal of Geochemical Exploration*, 96(2–3), 183–193. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2007.04.011>
- Nealson, K. H., & Myers, C. R. (1992). Microbial reduction of manganese and iron: New approaches to carbon cycling. *Applied and Environmental Microbiology*. Retrieved from <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC195266/pdf/aem00043-0015.pdf>
- Nordstrom, D. K., Alpers, C. N., Ptacek, C. J., & Blowes, D. W. (2000). Negative pH and extremely acidic mine waters from Iron Mountain, California. *Environmental Science and Technology*, 34(2), 254–258. <https://doi.org/10.1021/es990646v>
- Nunes, L. J. R., Matias, J. C. O., & Catalão, J. P. S. (2017). Biomass in the generation of electricity in

- Portugal: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*.
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.12.067>
- Oliveira. (2012). *Estudo da aplicação de cinza de biomassa sobre o perfil de um solo*. Tese de mestrado apresentada à Universidade de Aveiro
- Oliveira, C. M., Machado, C. M., Duarte, G. W., & Peterson, M. (2016). Beneficiation of pyrite from coal mining. *Journal of Cleaner Production*, 139, 821–827.
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.08.124>
- Pandey, V. C., & Singh, N. (2010). Impact of fly ash incorporation in soil systems. *Agriculture, Ecosystems and Environment*. <https://doi.org/10.1016/j.agee.2009.11.013>
- Pankhania, I. P. (1988). Hydrogen metabolism in sulphate-reducing bacteria and its role in anaerobic corrosion. *Biofouling*, 1(1), 27–47. <https://doi.org/10.1080/08927018809378094>
- Parkin, J., & Weaver, M. (2015). Grand Challenges for earth resources engineering. *Inside O.R.*
- Parsa, M., Maghsoudi, A., Yousefi, M., & Sadeghi, M. (2016). Recognition of significant multi-element geochemical signatures of porphyry Cu deposits in Noghdouz area, NW Iran. *Journal of Geochemical Exploration*, 165, 111–124. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2016.03.009>
- Pearman, G. (2009). *101 Things to do with a hole in the ground*. Post-Mining Alliance.
- Pereira, H. (2014). *Valorização de resíduos provenientes da indústria de produção de papel*. Tese de mestrado apresentada à Universidade de Aveiro
- Pesonen, J., Kuokkanen, T., Rautio, P., & Lassi, U. (2017). Bioavailability of nutrients and harmful elements in ash fertilizers: Effect of granulation. *Biomass and Bioenergy*, 100, 92–97.
<https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2017.03.019>
- Petterson, M. G., Marker, B. R., McEvoy, F., Stephenson, M., & Falvey, D. A. (2005). The need and context for sustainable mineral development. *Geological Society, London, Special Publications*, 250(1), 5–8. <https://doi.org/10.1144/GSL.SP.2005.250.01.02>
- PIRAMID Consortium. (2003). *Engineering guidelines for the passive remediation of acidified and/or metalliferous mine drainage and similar wastewaters*. *Ecological Engineering* (Vol. 35).
<https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2008.08.016>
- Ramirez-Llodra, E., Trannum, H. C., Evenset, A., Levin, L. A., Andersson, M., Finne, T. E., ... Vanreusel, A. (2015). Submarine and deep-sea mine tailing placements: A review of current practices, environmental issues, natural analogs and knowledge gaps in Norway and internationally. *Marine Pollution Bulletin*. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2015.05.062>
- Ribeiro, J. (2013). *Aplicação de Cinza de Biomassa no Solo: Estudo do Perfil e Lixiviado*. Tese de mestrado apresentada à Universidade de Aveiro
- Rieuwerts, J. S., Ashmore, M. R., Farago, M. E., & Thornton, I. (2006a). The influence of soil characteristics on the extractability of Cd, Pb and Zn in upland and moorland soils. *Science of the Total Environment*, 366(2–3), 864–875. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2005.08.023>
- Rieuwerts, J. S., Ashmore, M. R., Farago, M. E., & Thornton, I. (2006b). The influence of soil characteristics on the extractability of Cd, Pb and Zn in upland and moorland soils. *Science of the Total Environment*, 366(2–3), 864–875. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2005.08.023>
- Rieuwerts, J. S., Mighanetara, K., Braungardt, C. B., Rollinson, G. K., Pirrie, D., & Azizi, F. (2014).

- Geochemistry and mineralogy of arsenic in mine wastes and stream sediments in a historic metal mining area in the UK. *Science of the Total Environment*, 472, 226–234.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.11.029>
- Rieuwerts, J., Thornton, I., Farago, M., & Ashmore, M. (1998). Quantifying the influence of soil properties on the solubility of metals by predictive modelling of secondary data. *Chemical Speciation and Bioavailability*, 10(3), 83–94. <https://doi.org/10.3184/095422998782775817>
- Ripley, E. A., Redmann, R. E., & Crowder, A. A. (1996). *Environmental effects of mining*. St. Lucie Press.
- Rodrigues, S. M., Cruz, N., Coelho, C., Henriques, B., Carvalho, L., Duarte, A. C., ... Römkens, P. F. A. M. (2013). Risk assessment for Cd, Cu, Pb and Zn in urban soils: Chemical availability as the central concept. *Environmental Pollution*, 183, 234–242.
<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2012.10.006>
- Rodrigues, S. M., Henriques, B., da Silva, E. F., Pereira, M. E., Duarte, A. C., & Römkens, P. F. A. M. (2010). Evaluation of an approach for the characterization of reactive and available pools of twenty potentially toxic elements in soils: Part I - The role of key soil properties in the variation of contaminants' reactivity. *Chemosphere*, 81(11), 1549–1559.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.07.026>
- Römkens, P. F., Guo, H. Y., Chu, C. L., Liu, T. Sen, Chiang, C. F., & Koopmans, G. F. (2009). Characterization of soil heavy metal pools in paddy fields in Taiwan: Chemical extraction and solid-solution partitioning. In *Journal of Soils and Sediments* (Vol. 9, pp. 216–228). Springer-Verlag. <https://doi.org/10.1007/s11368-009-0075-z>
- Sahu, P., & Lokhande, R. D. (2015). An Investigation of Sinkhole Subsidence and its Preventive Measures in Underground Coal Mining. *Procedia Earth and Planetary Science*, 11, 63–75.
<https://doi.org/10.1016/j.proeps.2015.06.009>
- Salmi, E. F., Nazem, M., & Karakus, M. (2017). The effect of rock mass gradual deterioration on the mechanism of post-mining subsidence over shallow abandoned coal mines. *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences*, 91, 59–71.
<https://doi.org/10.1016/j.ijrmms.2016.11.012>
- Santos Oliveira, J. M., Farinha, J., Matos, J. X., Ávila, P., Rosa, C., Canto Machado, M. J., ... Machado Leite, M. R. (2002). Diagnóstico ambiental das principais áreas mineiras degradadas do país. *Boletim de Minas*, 39(2), 67–85.
- Sauvé, S., Hendershot, W., & Allen, H. E. (2000). Solid-solution partitioning of metals in contaminated soils: Dependence on pH, total metal burden, and organic matter. *Environmental Science and Technology*. <https://doi.org/10.1021/es9907764>
- Shen, B., Poulsen, B., Luo, X., Qin, J., Thiruvengkatachari, R., & Duan, Y. (2017). Remediation and monitoring of abandoned mines. *International Journal of Mining Science and Technology*, 27(5), 803–811. <https://doi.org/10.1016/j.ijmst.2017.07.026>
- Shively, W., Bishop, P., Gress, D., & Brown, T. (1986). Leaching Tests of Heavy Metals Stabilized with Portland Cement. *J. Water Pollution Control Fed.*, 58(3), 234–241.
<https://doi.org/10.2307/25042886>
- Silva, D. (2016). *Valorização das cinzas de combustão de biomassa na calagem e reciclagem de nutrientes no solo*. Tese de doutoramento apresentada à Universidade de Aveiro

- Simon Peter, T., Chandrasekar, N., John Wilson, J. S., Selvakumar, S., Krishnakumar, S., & Magesh, N. S. (2017). A baseline record of trace elements concentration along the beach placer mining areas of Kanyakumari coast, South India. *Marine Pollution Bulletin*, 119(1), 416–422. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.03.040>
- Smith, L. (1995). Contamination and Remedial Options at Selected Metal-Contaminated Sites. *EPA/540/R-95/512*, 268. Retrieved from https://cfpub.epa.gov/si/si_public_record_Report.cfm?dirEntryId=33250&CFID=42134028&CFTOKEN=97060916
- Soler-Rovira, P., Madejón, E., Madejón, P., & Plaza, C. (2010). In situ remediation of metal-contaminated soils with organic amendments: Role of humic acids in copper bioavailability. *Chemosphere*, 79(8), 844–849. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.02.054>
- Someshwar, A. V. (1996). Wood and combination wood-fired boiler ash characterization. *Journal of Environmental Quality*, 25(5), 962–972. <https://doi.org/10.2134/jeq1996.0047242500050006x>
- Sposito, G. (2008). *The Chemistry of Soils*. Sposito, G. 2008. *The Chemistry of Soils*. 2nd Ed. Oxford University Press, New York. 330 p. (2nd ed., Vol. 53). <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>
- Steenari, B. M., Karlsson, L. G., & Lindqvist, O. (1999). Evaluation of the leaching characteristics of wood ash and the influence of ash agglomeration. *Biomass and Bioenergy*, 16(2), 119–136. [https://doi.org/10.1016/S0961-9534\(98\)00070-1](https://doi.org/10.1016/S0961-9534(98)00070-1)
- Strachan, C., Engineer, P. G., & Collins, F. (2015). The Role of Water Management in Tailings Dam Incidents. *Tailings and Mine Waste 2015*, (1988). Retrieved from <http://www.mwhglobal.com/wp-content/uploads/2016/04/The-Role-of-Water-Management-in-Tailings-Dam-Incidents.pdf>
- Taiz, L. and Zeiger, E. (2002). *Plant physiology*. *Plant physiology* (Vol. 91).
- Tarelho, L. A. C., Teixeira, E. R., Silva, D. F. R., Modolo, R. C. E., Labrincha, J. A., & Rocha, F. (2015). Characteristics of distinct ash flows in a biomass thermal power plant with bubbling fluidised bed combustor. *Energy*, 90, 387–402. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2015.07.036>
- Tipping, E., Rieuwerts, J., Pan, G., Ashmore, M. R., Lofts, S., Hill, M. T. R., ... Thornton, I. (2003). The solid–solution partitioning of heavy metals (Cu, Zn, Cd, Pb) in upland soils of England and Wales. *Environmental Pollution*, 125(2), 213–225. [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(03\)00058-7](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(03)00058-7)
- U.S Environmental Protection Agency. (1994). Design and evaluation of tailings dams. *U.S. Environmental Protection Agency, Office of Solid Waste, Speacial Waste Branch*, (August), 5–14. <https://doi.org/EPA 530-R-94-038>
- Urbinati, A., Chiaroni, D., & Chiesa, V. (2017). Towards a new taxonomy of circular economy business models. *Journal of Cleaner Production*, 168, 487–498. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.09.047>
- US Environmental Protection Agency. (1994). Acid Mine Drainage Prediction. *Acid Mine Drainage Prediction*. *EPA 530-R-94-036*, (December), 52. <https://doi.org/EPA 530-R-94-036>
- USEPA. (2007). *Treatment technologies for site cleanup: Annual Status Report*. Response. <https://doi.org/10.1007/s13398-014-0173-7.2>

- Väätäinen, K., Sirparanta, E., Räisänen, M., & Tahvanainen, T. (2011). The costs and profitability of using granulated wood ash as a forest fertilizer in drained peatland forests. *Biomass and Bioenergy*, 35(8), 3335–3341. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2010.09.006>
- Vasiljevic-Shikaleska, A., Gjozinska, B., & Stojanovikj, M. (2017). the Circular Economy - a Pathway To Sustainable Future. *Journal of Sustainable Development*, 7(17), 13–30. Retrieved from <https://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&db=bth&AN=123844268&site=ehost-live>
- Vassilev, S. V, Baxter, D., Andersen, L. K., & Vassileva, C. G. (2013). An overview of the composition and application of biomass ash.: Part 2. Potential utilisation, technological and ecological advantages and challenges. *Fuel*. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.10.001>
- Verburg, R. B. M. (2001). Use of paste technology for tailings disposal: potential environmental benefits and requirements for geochemical characterization. In *IMWA Symposium 2001* (p. 13). Retrieved from https://www.imwa.info/docs/imwa_2001/UseofPaste.pdf
- Vesterinen, P. (2003). Wood Ash Recycling State of the Art in Finland and Sweden, 3–52. Retrieved from <https://www.cti2000.it/solidi/WoodAshReport VTT.pdf>
- Videla, H. A. (1990). *Sulphate-reducing bacteria and anaerobic corrosion*. *Corrosion Reviews* (Vol. 9). <https://doi.org/10.1515/CORRREV.1990.9.1-2.103>
- Violante, A., Cozzolino, V., Perelomov, L., Caporale, A., & Pigna, M. (2010). MOBILITY AND BIOAVAILABILITY OF HEAVY METALS AND METALLOIDS IN SOIL ENVIRONMENTS. *Journal of Soil Science and Plant Nutrition*, 10(3). <https://doi.org/10.4067/S0718-95162010000100005>
- Wagner, T. P., & Raymond, T. (2015). Landfill mining: Case study of a successful metals recovery project. *Waste Management*, 45, 448–457. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.06.034>
- Walker, D. J., Clemente, R., & Bernal, M. P. (2004). Contrasting effects of manure and compost on soil pH, heavy metal availability and growth of *Chenopodium album* L. in a soil contaminated by pyritic mine waste. *Chemosphere*, 57(3), 215–224. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.05.020>
- Wang, Y. T., & Shen, H. (1995). Bacterial reduction of hexavalent chromium. *Journal of Industrial Microbiology*, 14(2), 159–163. <https://doi.org/10.1007/BF01569898>
- Wen Marc Eric An-Ping; Landry, F. M. M. D. . H. A. J. . P. C. P. G. L. . W. B. K. (2007). Fisheries habitat compensation planning for mine drainage impacts at the Island Copper Mine. <https://doi.org/10.14288/1.0042533>
- White, S. (2017). Regulating for local content: Limitations of legal and regulatory instruments in promoting small scale suppliers in extractive industries in developing economies. *Extractive Industries and Society*, 4(2), 260–266. <https://doi.org/10.1016/j.exis.2016.08.003>
- Wuana, R. A., & Okieimen, F. E. (2011). Heavy Metals in Contaminated Soils: A Review of Sources, Chemistry, Risks and Best Available Strategies for Remediation. *ISRN Ecology*, 2011, 1–20. <https://doi.org/10.5402/2011/402647>
- Younger, P. L., Banwart, S., & Hedin, R. S. (2002). *Mine Water: Hydrology, Pollution, Remediation*. *Journal of Chemical Information and Modeling* (Vol. 53). Kluwer Academic Publishers. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>
- Zhang, M. K., Liu, Z. Y., & Wang, H. (2010). Use of single extraction methods to predict

bioavailability of heavy metals in polluted soils to rice. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 41(7), 820–831. <https://doi.org/10.1080/00103621003592341>

Zuo, R., Carranza, E. J. M., & Wang, J. (2016). Spatial analysis and visualization of exploration geochemical data. *Earth-Science Reviews*. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2016.04.006>

Anexo A – Elementos na solução do solo, série 1

Tabela 15 – Valores da concentração dos elementos na solução de solo (média, desvio médio e coeficiente de variação), série 1 (Branco e GI5%). n.d.: abaixo do limite de detecção.

Perfil		Branco									Grânulo Inteiro, dose de 5% (GI5%)								
		Superior med	dm	cv	Intermédio med	dm	cv	Inferior med	dm	cv	Superior med	dm	cv	Intermédio med	dm	cv	Inferior med	dm	cv
Ca (mg/L)	Dia 2	7,30	0,2	3%	11,90	0,2	1%	16,28	0,2	1%	261,00	53,7	21%	258,01	38,4	15%	318,51	74,7	23%
	Dia 31	6,80	0,3	5%	14,78	0,9	6%	38,80	8,9	23%	94,82	-	-	118,30	46,9	40%	323,18	66,7	21%
K (mg/L)	Dia 2	9,37	8,6	92%	3,89	0,03	1%	3,91	0,2	4%	137,97	55,0	40%	30,46	9,2	30%	114,24	35,7	31%
	Dia 31	1,69	0,1	3%	2,39	0,01	0,5%	3,94	0,4	10%	42,54	-	-	48,56	9,7	20%	58,77	10,4	18%
Mg (mg/L)	Dia 2	5,31	0,2	3%	8,71	0,02	0,3%	11,86	0,2	2%	140,56	31,1	22%	136,66	72,3	53%	178,28	17,6	10%
	Dia 31	5,37	0,2	5%	11,29	0,4	4%	31,38	6,9	22%	43,66	-	-	68,56	26,2	38%	164,45	40,0	24%
Na (mg/L)	Dia 2	8,49	0,5	6%	15,02	0,1	0,4%	19,03	0,3	2%	148,36	14,6	10%	114,16	57,8	51%	182,52	22,8	12%
	Dia 31	4,66	0,2	5%	13,87	0,6	4%	24,10	2,0	8%	21,48	-	-	70,27	20,3	29%	139,79	23,7	17%
P (µg/L)	Dia 2	n.d.	-	-	n.d.	-	-	n.d.	-	-	36,01	9,0	25%	14,74	-	-	25,21	9,1	36%
	Dia 31	n.d.	-	-	n.d.	-	-	n.d.	-	-	21,98	-	-	n.d.	-	-	19,05	-	-
Al (mg/L)	Dia 2	0,143	0,026	18%	0,213	0,013	6%	0,328	0,018	6%	14,24	6,36	45%	16,80	1,83	11%	13,77	2,36	17%
	Dia 31	0,132	0,018	13%	0,312	0,014	4%	1,09	0,242	22%	0,034	-	-	1,96	0,02	1%	2,67	1,90	71%
As (µg/L)	Dia 2	1,21	0,03	3%	1,56	0,01	1%	1,70	0,04	2%	7,33	1,03	14%	6,18	0,60	10%	5,17	0,88	17%
	Dia 31	1,18	0,01	1%	1,44	0,07	5%	1,44	0,05	3%	19,08	-	-	2,94	0,20	7%	3,66	0,83	23%
Cd (µg/L)	Dia 2	1,08	0,05	5%	1,74	0,06	3%	2,56	0,14	5%	33,49	15,98	48%	62,04	6,924	11%	49,37	5,513	11%
	Dia 31	1,07	0,06	6%	2,22	0,03	1%	6,50	1,37	21%	0,04	-	-	3,47	0,42	12%	11,61	6,77	58%
Co (µg/L)	Dia 2	18,31	1,18	6%	30,49	1,34	4%	40,87	1,86	5%	463,79	179	39%	657,82	87,18	13%	554,82	52,16	9%
	Dia 31	19,66	1,82	9%	39,78	0,14	0,4%	121,88	21,41	18%	7,58	-	-	99,32	11,01	11%	188,93	106	56%
Cr (µg/L)	Dia 2	0,33	0,07	21%	0,36	0,02	7%	0,40	0,04	10%	3,10	1,83	59%	1,66	0,97	58%	1,97	0,42	21%
	Dia 31	0,26	0,08	30%	0,55	0,19	35%	0,92	0,28	30%	n.d.	-	-	0,62	0,04	6%	1,01	0,77	75%
Cu (mg/L)	Dia 2	0,24	0,01	3%	0,39	0,01	3%	0,53	0,02	4%	5,33	1,69	32%	7,26	0,51	7%	5,98	0,77	13%
	Dia 31	0,25	0,02	6%	0,47	0,02	4%	1,26	0,22	17%	0,17	-	-	1,16	0,13	11%	1,78	1,09	61%
Fe (µg/L)	Dia 2	13,77	-	-	12,26	0,12	1%	12,05	0,82	7%	182,24	150,59	83%	57,88	10,85	19%	48,33	6,60	14%
	Dia 31	10,17	-	-	12,17	1,53	13%	16,12	2,97	18%	n.d.	-	-	13,17	0,15	1%	45,83	26,39	58%
Mn (mg/L)	Dia 2	0,96	0,06	6%	1,59	0,06	3%	2,12	0,06	3%	22,11	8,68	39%	34,25	3,89	11%	27,97	2,69	10%
	Dia 31	0,94	0,07	8%	1,93	0,002	0,1%	5,54	1,15	21%	0,52	-	-	5,33	0,24	5%	12,91	5,72	44%
Ni (µg/L)	Dia 2	30,71	12,73	41%	35,56	1,23	3%	46,97	1,63	3%	489,54	162,32	33%	700,97	59,97	9%	608,90	46,00	8%
	Dia 31	20,33	1,47	7%	43,26	1,57	4%	115,32	23,46	20%	10,44	-	-	92,19	12,31	13%	180,58	102,91	57%
Pb (mg/L)	Dia 2	0,13	0,01	10%	0,21	0,01	5%	0,32	0,01	4%	7,54	2,55	34%	9,06	1,2	13%	7,44	1,2	16%
	Dia 31	0,20	0,02	10%	0,35	0,02	5%	0,95	0,2	21%	0,01	-	-	1,55	0,1	6%	2,44	1,6	66%
Zn (mg/L)	Dia 2	0,42	0,02	5%	0,71	0,03	4%	1,02	0,09	9%	9,37	3,76	40%	10,60	5,9	56%	11,49	1,7	15%
	Dia 31	0,40	0,028	7%	0,88	0,001	0,1%	2,59	0,4	15%	0,01	-	-	1,55	0,4	26%	2,82	1,79	64%

Tabela 16 - Valores da concentração dos elementos na solução de solo (média, desvio médio e coeficiente de variação), série 1 (GI10% e CA5%). n.d.: abaixo do limite de detecção.

Perfil		Grânulo inteiro, dose de 10% (GI10%)									Corretivo alcalinizante, equivalente 5% (CA5%)								
		Superior med	dm	cv	Intermédio med	dm	cv	Inferior med	dm	cv	Superior med	dm	cv	Intermédio med	dm	cv	Inferior med	dm	cv
Ca (mg/L)	Dia 2	347,16	97,3	28%	684,70	41,2	6%	924,63	114,2	12%	188,68	18,4	10%	213,00	4,6	2%	238,99	23,4	10%
	Dia 31	108,06	30,7	28%	375,45	21,3	6%	1082,48	245,2	23%	75,81	17,2	23%	195,86	43,8	22%	328,60	54,0	16%
K (mg/L)	Dia 2	113,15	43,4	38%	284,63	28,2	10%	363,24	62,5	17%	4,79	0,3	7%	3,94	0,1	2%	4,13	0,8	19%
	Dia 31	44,35	1,6	4%	105,59	13,2	13%	172,82	30,9	18%	1,70	0,8	48%	4,66	4,4	94%	2,20	0,4	19%
Mg (mg/L)	Dia 2	186,61	24,3	13%	261,19	34,8	13%	338,50	31,3	9%	56,14	1,0	2%	63,81	5,4	9%	79,68	2,3	3%
	Dia 31	43,81	7,4	17%	160,87	11,7	7%	406,19	89,3	22%	19,47	2,4	12%	59,31	14,7	25%	101,05	18,9	19%
Na (mg/L)	Dia 2	182,13	31,1	17%	316,67	9,2	3%	407,02	41,5	10%	7,54	0,4	5%	13,60	0,7	5%	21,06	1,3	6%
	Dia 31	30,81	2,8	9%	110,11	7,1	6%	309,96	41,1	13%	1,51	0,1	4%	4,41	0,6	14%	9,66	1,8	18%
P (µg/L)	Dia 2	96,04	44,5	46%	59,33	4,4	7%	75,96	14,3	19%	n.d.	-	-	n.d.	-	-	n.d.	-	-
	Dia 31	37,52	17,8	48%	79,68	17,4	22%	308,66	52,7	17%	n.d.	-	-	n.d.	-	-	n.d.	-	-
Al (mg/L)	Dia 2	14,13	1,90	13%	28,63	2,74	10%	29,03	1,83	6%	0,022	0,006	29%	0,020	0,004	18%	0,015	0,003	19%
	Dia 31	0,47	0,59	125%	0,05	0,025	50%	0,03	0,007	26%	0,023	0,005	23%	0,016	0,004	26%	0,013	0,008	64%
As (µg/L)	Dia 2	8,71	1,08	12%	7,97	0,27	3%	8,57	0,58	7%	3,56	0,27	8%	3,37	0,06	2%	3,17	0,13	4%
	Dia 31	5,36	1,74	32%	22,12	6,77	31%	49,40	-	-	4,82	0,12	2%	4,28	0,11	3%	3,79	0,50	13%
Cd (µg/L)	Dia 2	44,27	3,528	8%	40,60	9,073	22%	58,45	3,570	6%	0,58	0,05	9%	0,78	0,18	23%	1,57	0,38	24%
	Dia 31	1,02	1,12	109%	0,10	0,05	50%	0,55	0,25	45%	n.d.	-	-	0,15	-	-	0,27	0,04	16%
Co (µg/L)	Dia 2	558,83	30,34	5%	659,15	138	21%	836,55	86,00	10%	16,35	2,91	18%	28,69	9,63	34%	58,92	17,93	30%
	Dia 31	29,18	26,57	91%	12,66	2,36	19%	16,37	7,14	44%	0,83	0,01	1%	1,92	0,40	21%	3,75	0,77	21%
Cr (µg/L)	Dia 2	2,03	0,72	35%	3,14	0,30	9%	3,76	0,45	12%	0,34	0,02	5%	0,41	0,08	20%	0,30	0,11	37%
	Dia 31	0,54	0,09	17%	0,74	0,21	29%	1,12	0,19	17%	0,28	0,06	23%	0,36	0,12	33%	0,48	0,08	17%
Cu (mg/L)	Dia 2	6,14	0,32	5%	7,59	1,06	14%	7,81	0,63	8%	0,03	0,001	4%	0,03	0,003	9%	0,04	0,013	30%
	Dia 31	0,46	0,37	81%	0,33	0,05	16%	0,72	0,30	41%	0,03	0,001	3%	0,03	0,001	5%	0,03	0,002	6%
Fe (µg/L)	Dia 2	51,80	11,38	22%	104,01	19,85	19%	86,78	11,745	14%	n.d.	-	-	n.d.	-	-	n.d.	-	-
	Dia 31	21,51	6,53	30%	20,40	11,02	54%	362,42	339,61	94%	n.d.	-	-	n.d.	-	-	10,84	-	-
Mn (mg/L)	Dia 2	27,46	1,28	5%	31,34	6,67	21%	40,30	3,32	8%	3,15	0,06	2%	4,16	0,63	15%	6,02	0,29	5%
	Dia 31	1,68	1,04	62%	1,21	0,40	33%	5,32	3,63	68%	0,23	0,04	15%	0,87	0,29	33%	2,06	0,52	25%
Ni (µg/L)	Dia 2	605,55	37,34	6%	728,68	124,35	17%	912,84	75,7	8%	18,03	3,4	19%	31,38	11,0	35%	64,17	18,4	29%
	Dia 31	31,38	27,74	88%	14,94	2,90	19%	31,24	7,9	25%	1,53	0,0	3%	3,01	0,8	25%	5,00	1,0	20%
Pb (mg/L)	Dia 2	7,57	0,5	7%	12,98	1,1	9%	14,69	1,5	10%	0,01	0,0021	22%	0,01	0,0026	23%	0,02	0,0094	40%
	Dia 31	0,36	0,4	114%	0,08	0,04	56%	0,04	0,02	37%	0,00	-	-	0,002	0,0001	5%	0,003	0,0002	6%
Zn (mg/L)	Dia 2	11,16	0,7	6%	12,08	2,8	23%	15,00	1,3	9%	0,06	0,02	27%	0,11	0,04	39%	0,37	0,22	61%
	Dia 31	0,46	0,561	122%	0,02	0,010	42%	0,03	0,007	23%	0,004	0,001	17%	0,01	0,001	20%	0,01	0,002	19%

Tabela 17 - Valores da concentração dos elementos na solução de solo (média, desvio médio e coeficiente de variação), série 1 (CA10%). n.d.: abaixo do limite de detecção.

Perfil		Corretivo alcalinizante, equivalente 10% (CA10%)								
		Superior	Intermédio			Inferior				
		med	dm	cv	med	dm	cv	med	dm	cv
Ca (mg/L)	Dia 2	229,93	21,1	9%	334,65	8,9	3%	422,11	10,5	2%
	Dia 31	74,56	8,3	11%	156,70	30,1	19%	429,61	138,6	32%
K (mg/L)	Dia 2	3,97	0,9	23%	4,45	0,8	17%	4,19	0,35	8%
	Dia 31	1,38	0,4	26%	1,85	0,5	29%	1,90	0,39	20%
Mg (mg/L)	Dia 2	54,23	4,5	8%	79,50	3,9	5%	102,26	1,6	2%
	Dia 31	13,82	1,0	7%	29,93	5,8	19%	77,93	21,9	28%
Na (mg/L)	Dia 2	7,01	1,1	15%	12,57	1,5	12%	19,75	0,2	1%
	Dia 31	1,24	0,1	8%	2,92	0,3	10%	8,14	1,8	22%
P (µg/L)	Dia 2	n.d.	-	-	n.d.	-	-	n.d.	-	-
	Dia 31	n.d.	-	-	n.d.	-	-	n.d.	-	-
Al (mg/L)	Dia 2	0,013	0,004	33%	0,012	0,002	16%	0,013	0,001	5%
	Dia 31	0,010	0,002	17%	0,012	0,003	26%	0,012	0,007	56%
As (µg/L)	Dia 2	4,59	0,32	7%	5,04	0,20	4%	4,80	0,39	8%
	Dia 31	6,28	0,32	5%	6,13	0,21	3%	5,25	0,22	4%
Cd (µg/L)	Dia 2	0,35	0,06	16%	0,54	0,10	19%	0,89	0,10	11%
	Dia 31	n.d.	-	-	n.d.	-	-	0,25	0,01	6%
Co (µg/L)	Dia 2	7,76	1,25	16%	11,80	2,3	19%	21,59	2,9	14%
	Dia 31	0,62	0,09	14%	1,06	0,17	16%	2,85	0,87	30%
Cr (µg/L)	Dia 2	0,21	0,03	13%	0,26	0,04	17%	0,26	0,03	12%
	Dia 31	0,19	-	-	0,73	-	-	0,66	0,16	24%
Cu (mg/L)	Dia 2	0,03	0,002	8%	0,03	0,002	6%	0,04	0,001	3%
	Dia 31	0,03	0,003	10%	0,03	0,001	3%	0,03	0,001	4%
Fe (µg/L)	Dia 2	14,98	-	-	n.d.	-	-	n.d.	-	-
	Dia 31	n.d.	-	-	n.d.	-	-	12,19	-	-
Mn (mg/L)	Dia 2	2,30	0,22	10%	3,48	0,32	9%	5,35	0,37	7%
	Dia 31	0,12	0,04	34%	0,35	0,05	13%	1,57	0,65	41%
Ni (µg/L)	Dia 2	8,10	1,7	21%	12,99	3,4	26%	23,81	3,7	15%
	Dia 31	1,31	0,1	5%	1,95	0,3	13%	4,60	1,2	27%
Pb (mg/L)	Dia 2	0,01	0,0022	29%	0,01	0,0018	17%	0,01	0,0009	6%
	Dia 31	0,002	0,0004	25%	0,001	0,0002	14%	0,003	0,0009	29%
Zn (mg/L)	Dia 2	0,02	0,01	23%	0,04	0,01	27%	0,07	0,01	17%
	Dia 31	n.d.	-	-	0,002	-	-	0,01	0,003	36%

Tabela 18 – Matriz de coeficientes de correlação entre o pH, CE, Cl e elementos (dados sem tratamento). A amarelo $r^2 > 0,45$, a vermelho $r^2 > 0,60$ e a verde $r^2 > 0,80$.

pH	CE	Cl ⁻	Na	Mg	Al	P	K	Ca	Fe	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	As	Mo	Ag	Cd	Sb	Pb	V	
pH	0,00	0,06	0,25	0,01	0,74	0,14	0,15	0,10	0,15	0,16	0,38	0,71	0,70	0,70	0,86	0,15	0,36	0,21	0,68	0,41	0,82	0,10	pH
	CE	0,49	0,91	0,91	0,52	0,35	0,80	0,84	0,69	0,50	0,58	0,48	0,50	0,47	0,41	0,27	0,00	0,58	0,52	0,00	0,51	0,00	CE
		Cl ⁻	0,54	0,40	0,54	0,01	0,44	0,25	0,43	0,39	0,68	0,66	0,65	0,64	0,62	0,06	0,01	0,35	0,65	0,01	0,56	0,02	Cl ⁻
			Na	0,82	0,61	0,17	0,90	0,64	0,16	0,53	0,63	0,58	0,59	0,56	0,55	0,16	0,00	0,63	0,53	0,01	0,62	0,01	Na
				Mg	0,30	0,63	0,65	0,88	0,11	0,32	0,39	0,30	0,30	0,28	0,27	0,27	0,03	0,54	0,35	0,00	0,31	0,00	Mg
					Al	0,10	0,59	0,19	0,26	0,62	0,88	0,91	0,93	0,92	0,83	0,03	0,21	0,32	0,82	0,00	0,98	0,06	Al
						P	0,06	0,66	0,05	0,04	0,06	0,13	0,12	0,14	0,15	0,28	0,03	0,12	0,10	0,00	0,12	0,85	P
							K	0,56	0,15	0,51	0,49	0,48	0,50	0,46	0,43	0,17	0,01	0,52	0,37	0,01	0,57	0,02	K
								Ca	0,06	0,19	0,23	0,15	0,16	0,13	0,11	0,26	0,06	0,43	0,16	0,00	0,18	0,03	Ca
									Fe	0,17	0,20	0,21	0,22	0,25	0,22	0,01	0,24	0,01	0,16	0,13	0,27	0,34	Fe
										Cr	0,57	0,59	0,59	0,58	0,61	0,06	0,08	0,31	0,51	0,02	0,62	0,06	Cr
											Mn	0,98	0,97	0,95	0,91	0,02	0,19	0,37	0,96	0,00	0,92	0,03	Mn
												Co	1,00	0,98	0,95	0,02	0,23	0,35	0,96	0,00	0,96	0,06	Co
													Ni	0,98	0,93	0,02	0,23	0,36	0,96	0,00	0,96	0,06	Ni
														Cu	0,92	0,02	0,22	0,31	0,95	0,00	0,95	0,07	Cu
															Zn	0,01	0,23	0,35	0,91	0,01	0,90	0,07	Zn
																As	0,06	0,18	0,03	0,03	0,02	0,01	As
																	Mo	0,11	0,21	0,15	0,22	0,06	Mo
																		Ag	0,36	0,00	0,35	0,01	Ag
																			Cd	0,03	0,88	0,08	Cd
																				Sb	0,00	0,01	Sb
																					Pb	0,06	Pb
																						Vn	V

Anexo B – Elementos na solução do solo, série 2

Tabela 19 - Valores da concentração dos elementos na solução de solo (média, desvio médio e coeficiente de variação), série 2 (Branco, GI10 e GI30). n.d.: abaixo do limite de detecção.

Perfil		Branco						Grânulo inteiro, 10% lamas (GI10)						Grânulo inteiro, 30% lamas (GI30)					
		Superior			Inferior			Superior			Inferior			Superior			Inferior		
		med	dm	cv	med	dm	cv	med	dm	cv	med	dm	cv	med	dm	cv	med	dm	cv
Ca (mg/L)	Dia 3	5,85	1,44	25%	39,15	2,53	6%	104,27	16,59	16%	472,88	31,42	7%	66,92	38,33	57%	536,50	48,63	9%
	Dia 22	10,79	7,73	72%	21,10	0,91	4%	257,39	158,51	62%	604,78	179,03	30%	424,96	310,53	73%	1446,60	166,64	12%
K (mg/L)	Dia 3	1,65	0,93	56%	2,71	0,11	4%	42,8	7,66	18%	466,0	41,68	9%	15,73	3,77	24%	338,5	70,84	21%
	Dia 22	1,29	0,66	51%	3,32	1,27	38%	93,5	84,58	90%	175,0	87,55	50%	25,69	11,97	47%	248,7	40,60	16%
Mg (mg/L)	Dia 3	4,72	0,44	9%	37,49	2,35	6%	9,51	1,93	20%	47,05	6,38	14%	19,59	8,19	42%	138,08	37,85	27%
	Dia 22	9,80	7,69	78%	19,84	1,25	6%	14,14	4,07	29%	97,29	94,78	97%	116,29	76,70	66%	412,68	40,17	10%
Na (mg/L)	Dia 3	15,45	2,11	14%	127,56	4,84	4%	39,65	2,61	7%	311,16	33,95	11%	27,28	1,70	6%	300,24	58,83	20%
	Dia 22	37,56	27,51	73%	72,59	3,74	5%	92,56	64,71	70%	142,82	60,58	42%	46,88	10,03	21%	270,09	51,24	19%
P (µg/L)	Dia 3	n.d.	-	-	n.d.	-	-	n.d.	-	-	n.d.	-	-	n.d.	-	-	231,70	-	-
	Dia 22	n.d.	-	-	n.d.	-	-	n.d.	-	-	309,96	-	-	306,12	-	-	426,36	117,69	28%
Al (mg/L)	Dia 3	0,81	0,11	14%	14,39	1,26	9%	1,92	0,66	34%	17,96	8,47	47%	1,41	0,87	61%	4,83	4,91	102%
	Dia 22	2,63	2,29	87%	5,72	0,44	8%	1,39	0,41	29%	0,54	0,66	122%	1,12	0,99	88%	0,04	0,01	22%
As (µg/L)	Dia 3	n.d.	-	-	10,44	0,23	2%	57,39	24,45	43%	108,45	23,29	21%	34,86	13,99	40%	34,20	3,33	10%
	Dia 22	n.d.	-	-	n.d.	-	-	86,09	67,22	78%	145,87	77,52	53%	100,42	111,54	111%	104,77	32,81	31%
Cd (µg/L)	Dia 3	2,39	0,40	17%	15,24	0,96	6%	2,57	0,97	38%	8,78	2,53	29%	3,47	0,70	20%	3,82	1,37	36%
	Dia 22	4,71	3,14	67%	8,82	0,51	6%	2,44	-	-	n.d.	-	-	2,74	-	-	n.d.	-	-
Co (µg/L)	Dia 3	19,44	2,50	13%	152,78	10,11	7%	24,77	5,10	21%	101,31	20,98	21%	26,14	9,00	34%	55,15	13,90	25%
	Dia 22	40,98	30,45	74%	80,50	4,66	6%	16,85	3,40	20%	13,60	2,03	15%	19,21	4,86	25%	19,72	1,24	6%
Cr (µg/L)	Dia 3	2,60	-	-	2,85	0,54	19%	2,12	0,14	7%	3,54	0,23	7%	n.d.	-	-	2,59	0,56	22%
	Dia 22	2,21	-	-	n.d.	-	-	n.d.	-	-	3,92	-	-	4,02	-	-	n.d.	-	-
Cu (mg/L)	Dia 3	0,75	0,07	9%	4,11	0,21	5%	1,02	0,32	32%	4,08	1,18	29%	0,82	0,36	44%	1,69	0,91	54%
	Dia 22	1,54	0,91	59%	2,68	0,12	5%	0,75	0,13	18%	0,54	0,34	63%	0,52	0,38	73%	0,20	0,06	28%
Fe (mg/L)	Dia 3	0,03	0,01	27%	0,06	0,01	11%	0,05	0,01	22%	0,07	0,02	22%	0,08	0,01	12%	0,10	0,03	26%
	Dia 22	0,02	0,01	28%	0,03	0,0003	1%	5,18	5,34	103%	37,05	47,38	128%	39,79	46,73	117%	83,87	36,38	43%
Mn (mg/L)	Dia 3	0,49	0,06	12%	4,27	0,27	6%	0,58	0,16	28%	2,64	0,60	23%	0,76	0,17	22%	2,16	0,54	25%
	Dia 22	1,09	0,87	80%	2,25	0,15	7%	0,55	0,07	12%	2,99	3,24	108%	3,42	2,99	87%	12,27	2,45	20%
Ni (µg/L)	Dia 3	22,67	3,27	14%	159,91	11,07	7%	37,14	4,22	11%	144,17	28,96	20%	36,25	8,49	23%	96,96	21,32	22%
	Dia 22	45,67	31,48	69%	85,85	4,37	5%	27,60	4,24	15%	34,82	6,02	17%	33,93	7,15	21%	35,37	5,73	16%
Pb (mg/L)	Dia 3	892,42	0,06	0,01%	1454,41	0,04	0,003%	1164,84	0,42	0,04%	2448,60	0,71	0,03%	888,81	0,57	0,1%	1006,21	0,59	0,1%
	Dia 22	1734,49	0,52	0,03%	2054,30	0,01	0,0003%	1052,92	0,37	0,04%	450,97	0,52	0,1%	493,76	0,34	0,1%	47,76	0,005	0,01%
Zn (mg/L)	Dia 3	0,839	0,10	12%	6,383	0,50	8%	0,913	0,30	33%	3,527	0,92	26%	0,985	0,45	46%	1,24	0,60	49%
	Dia 22	1,74	1,25	72%	3,39	0,19	5%	0,571	0,18	31%	0,220	0,16	75%	0,535	0,30	57%	0,104	0,03	26%

Tabela 20 - Valores da concentração dos elementos na solução de solo (média, desvio médio e coeficiente de variação), série 2 (GD10, GD30 e PM10). n.d.: abaixo do limite de detecção.

Perfil		Grânulo desfeito, 10% lamas (GD10)						Grânulo desfeito, 30% lamas (GD30)						Pré-mistura, 10% lamas (PM10)					
		Superior			Inferior			Superior			Inferior			Superior			Inferior		
		med	dm	cv	med	dm	cv	med	dm	cv	med	dm	cv	med	dm	cv	med	dm	cv
Ca (mg/L)	Dia 3	207,86	21,61	10%	941,24	105,09	11%	348,75	4,85	1%	1523,71	33,11	2%	260,14	8,36	3%	846,15	40,35	5%
	Dia 22	298,30	65,64	22%	710,25	69,71	10%	953,77	144,62	15%	1750,05	22,81	1%	466,04	76,67	16%	1040,98	238,46	23%
K (mg/L)	Dia 3	18,6	5,57	30%	255,3	4,57	2%	17,81	0,66	4%	243,5	12,89	5%	12,02	7,09	59%	98,67	20,78	21%
	Dia 22	12,49	3,89	31%	112,3	9,48	8%	44,82	8,54	19%	252,9	29,67	12%	18,55	5,07	27%	95,55	30,70	32%
Mg (mg/L)	Dia 3	21,92	4,53	21%	103,49	7,65	7%	79,11	9,39	12%	460,02	20,53	4%	44,36	8,35	19%	193,95	10,62	5%
	Dia 22	47,64	13,94	29%	107,51	2,70	3%	186,20	42,61	23%	483,38	33,98	7%	111,35	22,17	20%	237,29	56,31	24%
Na (mg/L)	Dia 3	17,40	4,72	27%	291,53	21,67	7%	21,81	0,52	2%	436,14	23,00	5%	14,46	8,22	57%	196,83	33,75	17%
	Dia 22	17,28	6,77	39%	132,15	23,29	18%	60,46	6,81	11%	373,73	34,77	9%	24,84	6,32	25%	149,28	24,34	16%
P (µg/L)	Dia 3	n.d.	-	-	n.d.	-	-	n.d.	-	-	260,99	4,56	2%	423,25	-	-	167,00	-	-
	Dia 22	n.d.	-	-	n.d.	-	-	239,74	72,86	30%	303,80	61,24	20%	n.d.	-	-	230,31	-	-
Al (mg/L)	Dia 3	n.d.	-	-	0,18	-	-	n.d.	-	-	0,031	-	-	0,07	-	-	n.d.	-	-
	Dia 22	n.d.	-	-	n.d.	-	-	n.d.	-	-	0,028	0,003	13%	0,02	-	-	0,02	-	-
As (µg/L)	Dia 3	14,60	0,63	4%	22,10	3,47	16%	42,45	4,64	11%	91,65	14,19	15%	46,81	3,42	7%	52,55	6,33	12%
	Dia 22	125,61	33,17	26%	190,62	57,51	30%	410,54	92,68	23%	281,42	118,20	42%	569,94	60,41	11%	551,13	24,55	4%
Cd (µg/L)	Dia 3	n.d.	-	-	n.d.	-	-	n.d.	-	-	n.d.	-	-	n.d.	-	-	n.d.	-	-
	Dia 22	n.d.	-	-	n.d.	-	-	n.d.	-	-	n.d.	-	-	n.d.	-	-	n.d.	-	-
Co (µg/L)	Dia 3	7,56	2,39	32%	23,28	2,81	12%	6,66	0,51	8%	25,80	2,13	8%	5,47	1,03	19%	19,33	2,59	13%
	Dia 22	2,32	0,25	11%	5,33	0,46	9%	10,21	2,62	26%	35,27	3,65	10%	4,21	1,63	39%	15,94	9,90	62%
Cr (µg/L)	Dia 3	n.d.	-	-	n.d.	-	-	n.d.	-	-	1,88	0,01	1%	6,79	-	-	1,84	-	-
	Dia 22	n.d.	-	-	n.d.	-	-	1,91	-	-	n.d.	-	-	n.d.	-	-	n.d.	-	-
Cu (mg/L)	Dia 3	0,14	0,07	47%	0,65	0,11	16%	0,64	0,10	15%	1,23	0,17	14%	0,28	0,01	5%	0,56	0,13	24%
	Dia 22	0,11	0,02	21%	0,28	0,13	48%	0,04	0,02	59%	0,03	0,01	18%	0,04	0,03	76%	0,05	0,01	17%
Fe (mg/L)	Dia 3	0,01	-	-	0,01	-	-	0,01	-	-	0,36	0,05	15%	0,06	-	-	0,02	-	-
	Dia 22	0,14	0,04	28%	0,57	0,59	103%	15,89	18,02	113%	168,05	90,50	54%	3,97	2,57	65%	51,25	63,46	124%
Mn (mg/L)	Dia 3	0,59	0,18	30%	1,62	0,40	25%	0,79	0,03	4%	6,34	0,68	11%	0,24	0,03	11%	2,02	0,18	9%
	Dia 22	0,68	0,30	44%	1,71	0,44	26%	5,69	2,33	41%	14,90	0,97	7%	2,66	1,36	51%	9,82	5,91	60%
Ni (µg/L)	Dia 3	9,48	2,32	24%	23,14	2,99	13%	13,99	1,08	8%	59,79	2,32	4%	24,22	-	-	22,98	7,70	34%
	Dia 22	n.d.	-	-	13,57	1,19	9%	18,67	2,99	16%	50,42	4,12	8%	11,06	2,68	24%	29,30	13,64	47%
Pb (mg/L)	Dia 3	10,68	0,001	0,01%	24,13	0,004	0,02%	8,61	0,002	0,03%	20,68	0,004	0,02%	6,56	-	-	10,68	0,003	0,03%
	Dia 22	7,73	-	-	12,44	0,001	0,01%	193,41	0,18	0,1%	5,89	-	-	n.d.	-	-	6,47	0,0002	0,003%
Zn (mg/L)	Dia 3	0,098	0,07	69%	0,170	0,07	41%	n.d.	-	-	0,104	0,07	63%	0,084	-	-	0,020	-	-
	Dia 22	n.d.	-	-	n.d.	-	-	0,035	-	-	0,089	0,001	2%	n.d.	-	-	0,106	-	-

Tabela 21 - Valores da concentração dos elementos na solução de solo (média, desvio médio e coeficiente de variação), série 2 (PM30 e CA). n.d.: abaixo do limite de detecção.

	Perfil	Pré-mistura, 30% lamas (PM30)						Corretivo alcalinizante, equivalente 5% (CA)					
		Superior med	dm	cv	Inferior med	dm	cv	Superior med	dm	cv	Inferior med	dm	cv
Ca (mg/L)	Dia 3	408,03	25,05	6%	966,37	33,62	3%	209,01	11,86	6%	691,11	8,77	1%
	Dia 22	1280,89	104,11	8%	1548,31	67,12	4%	153,37	5,47	4%	545,83	21,74	4%
K (mg/L)	Dia 3	15,46	2,30	15%	117,0	24,68	21%	n.d.	-	-	0,86	0,08	9%
	Dia 22	81,69	14,13	17%	206,1	11,19	5%	0,82	-	-	n.d.	-	-
Mg (mg/L)	Dia 3	69,52	4,29	6%	269,36	13,48	5%	32,88	1,27	4%	159,10	11,95	8%
	Dia 22	155,70	8,63	6%	381,24	28,70	8%	22,56	1,81	8%	98,90	6,40	6%
Na (mg/L)	Dia 3	15,25	2,26	15%	289,50	24,48	8%	6,10	0,40	7%	42,05	3,01	7%
	Dia 22	95,25	9,13	10%	332,03	19,10	6%	3,00	1,05	35%	20,73	0,53	3%
P (µg/L)	Dia 3	408,75	23,07	6%	453,27	42,95	9%	n.d.	-	-	n.d.	-	-
	Dia 22	743,65	228,09	31%	606,88	150,41	25%	315,37	-	-	n.d.	-	-
Al (mg/L)	Dia 3	n.d.	-	-	n.d.	-	-	n.d.	-	-	n.d.	-	-
	Dia 22	0,03	0,02	56%	0,02	0,004	18%	0,03	0,01	33%	n.d.	-	-
As (µg/L)	Dia 3	68,18	18,38	27%	74,48	1,23	2%	14,41	0,62	4%	15,78	1,01	6%
	Dia 22	206,43	68,06	33%	302,45	229,55	76%	35,75	1,27	4%	27,97	1,68	6%
Cd (µg/L)	Dia 3	n.d.	-	-	n.d.	-	-	n.d.	-	-	n.d.	-	-
	Dia 22	n.d.	-	-	n.d.	-	-	n.d.	-	-	n.d.	-	-
Co (µg/L)	Dia 3	10,65	1,33	13%	32,84	0,65	2%	1,66	0,17	10%	7,58	0,72	10%
	Dia 22	24,65	1,89	8%	46,28	7,66	17%	n.d.	-	-	4,33	0,35	8%
Cr (µg/L)	Dia 3	3,60	0,80	22%	5,72	1,14	20%	n.d.	-	-	n.d.	-	-
	Dia 22	31,05	-	-	5,14	3,48	68%	3,88	-	-	n.d.	-	-
Cu (mg/L)	Dia 3	0,49	0,09	18%	1,24	0,10	8%	0,02	0,0004	3%	0,03	0,001	4%
	Dia 22	n.d.	-	-	0,01	0,0001	1%	0,02	0,0004	2%	0,03	0,001	5%
Fe (mg/L)	Dia 3	0,21	0,19	90%	0,18	0,06	32%	n.d.	-	-	0,01	-	-
	Dia 22	88,16	20,64	23%	159,46	166,26	104%	0,24	0,10	44%	0,16	0,02	15%
Mn (mg/L)	Dia 3	1,74	0,28	16%	5,02	0,31	6%	0,17	0,01	9%	0,70	0,06	8%
	Dia 22	18,61	1,56	8%	22,10	1,52	7%	0,09	0,01	11%	0,50	0,03	6%
Ni (µg/L)	Dia 3	64,21	9,45	15%	147,88	15,87	11%	n.d.	-	-	13,18	3,62	27%
	Dia 22	48,50	15,17	31%	103,96	10,00	10%	10,72	-	-	7,42	-	-
Pb (mg/L)	Dia 3	8,82	0,001	0,02%	10,66	0,003	0,03%	n.d.	-	-	5,37	0,0001	0,001%
	Dia 22	n.d.	-	-	n.d.	-	-	n.d.	-	-	5,79	0,0003	0,01%
Zn (mg/L)	Dia 3	0,027	0,003	13%	0,061	0,004	7%	n.d.	-	-	0,064	0,01	8%
	Dia 22	0,088	0,01	8%	0,085	0,03	33%	n.d.	-	-	0,026	-	-

Tabela 22 - Matriz de coeficientes de correlação entre o pH, CE, Cl, DOC e elementos (dados sem tratamento). A amarelo $r^2 > 0,45$, a vermelho $r^2 > 0,60$ e a verde $r^2 > 0,80$.

pH	CE	Cl ⁻	DOC	Na	Mg	Al	P	K	Ca	Fe	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	As	Mo	Cd	Sb	Pb	V	
pH	0,18	0,06	0,17	0,06	0,12	0,80	0,24	0,01	0,24	0,03	0,06	0,00	0,42	0,15	0,34	0,82	0,02	0,18	0,36	0,41	0,83	0,27	pH
	CE	0,56	0,65	0,80	0,75	0,00	0,00	0,54	0,81	0,16	0,01	0,40	0,01	0,07	0,00	0,06	0,04	0,14	0,05	0,02	0,07	0,42	CE
		Cl ⁻	0,55	0,68	0,29	0,10	0,08	0,50	0,27	0,00	0,02	0,03	0,03	0,08	0,06	0,01	0,01	0,30	0,01	0,07	0,00	0,17	Cl ⁻
			DOC	0,30	0,58	0,01	0,07	0,28	0,52	0,22	0,05	0,54	0,01	0,07	0,00	0,11	0,23	0,52	0,03	0,45	0,11	0,68	DOC
				Na	0,42	0,49	0,16	0,75	0,31	0,00	0,00	0,26	0,13	0,22	0,08	0,00	0,00	0,14	0,13	0,00	0,00	0,44	Na
					Mg	0,03	0,00	0,25	0,79	0,17	0,00	0,54	0,00	0,02	0,04	0,13	0,10	0,21	0,01	0,02	0,19	0,32	Mg
						Al	0,24	0,16	0,00	0,03	0,03	0,03	0,73	0,68	0,89	0,72	0,04	0,02	0,63	0,04	0,56	0,19	Al
							P	0,08	0,06	0,08	0,77	0,28	0,08	0,12	0,01	0,04	0,01	0,11		0,07	0,02	0,06	P
								K	0,31	0,00	0,01	0,10	0,08	0,14	0,09	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,04	0,50	K
									Ca	0,25	0,06	0,63	0,01	0,00	0,07	0,20	0,15	0,08	0,00	0,01	0,25	0,35	Ca
										Fe	0,02	0,53	0,00	0,00	0,05	0,05	0,22	0,01	0,02	0,04	0,06	0,09	Fe
											Cr	0,24	0,01	0,00	0,03	0,03	0,00	0,06	0,27	0,02	0,06	0,09	Cr
												Mn	0,03	0,06	0,01	0,03	0,19	0,00	0,88	0,08	0,03	0,16	Mn
													Co	0,69	0,82	0,88	0,01	0,00	0,96	0,12	0,49	0,60	Co
														Ni	0,60	0,42	0,02	0,04	0,79	0,00	0,25	0,28	Ni
															Cu	0,83	0,06	0,01	0,83	0,07	0,66	0,26	Cu
																Zn	0,03	0,02	1,00	0,12	0,55	0,09	Zn
																	As	0,00	0,00	0,04	0,02	0,05	As
																		Mo	0,17	0,22	0,06	0,33	Mo
																			Cd	0,00	0,30	-	Cd
																				Sb	0,35	0,04	Sb
																					Pb	0,66	Pb
																						Vn	V

Anexo C – Conteúdo pseudo-total, reativo e disponível no solo

Tabela 23 – Conteúdo pseudo-total (AR), reativo (HNO_3) e disponível (CaCl_2) (média, desvio médio e coeficiente de variação) dos elementos Ca, K, Mg, Na, P, Al, As e Cd no solo (Branco, GI10 e GI30). n.d.: abaixo do limite de detecção.

	Perfil	Branco						Grânulo inteiro, 10% lamas (GI10)						Grânulo inteiro, 30% lamas (GI30)					
		Superior med.	dm	cv	Inferior med.	dm	cv	Superior med.	dm	cv	Inferior med.	dm	cv	Superior med.	dm	cv	Inferior med.	dm	cv
Ca (mg/kg)	AR	n.d.	-	-	n.d.	-	-	333	111	33%	267	44,44	17%	3100	333	11%	3000	1400	47%
	HNO_3	12,64	3,87	31%	15,97	1,51	9%	311	62,07	20%	307	24,00	8%	3560	445	12%	3980	2095	53%
	CaCl_2	40,84	22,88	56%	34,49	1,78	5%	143	35,88	25%	292	61,41	21%	284	45,40	16%	404	94,96	23%
K (mg/kg)	AR	2267	44,44	2%	2067	111	5%	2167	44,44	2%	2367	44,44	2%	2333	44,44	2%	2533	88,89	4%
	HNO_3	9,35	0,94	10%	15,64	6,38	41%	79,07	7,12	9%	158	10,78	7%	210	21,10	10%	327	106	32%
	CaCl_2	6,07	1,60	26%	6,04	0,41	7%	48,10	1,64	3%	124	10,73	9%	20,31	3,61	18%	91,50	15,35	17%
Mg (mg/L)	AR	n.d.	-	-	n.d.	-	-	n.d.	-	-	n.d.	-	-	200	-	-	233	44,44	19%
	HNO_3	7,90	0,22	3%	12,84	0,81	6%	24,66	3,05	12%	27,08	1,54	6%	148	9,35	6%	178	45,45	25%
	CaCl_2	9,88	0,76	8%	15,11	0,74	5%	24,44	2,65	11%	30,06	1,94	6%	87,33	1,55	2%	110	7,54	7%
Na (mg/L)	AR	1340	20,00	1%	1283	51,11	4%	1267	57,78	5%	1310	33,33	3%	1350	6,67	0,5%	1377	37,78	3%
	HNO_3	16,33	1,35	8%	28,65	1,57	5%	26,44	1,91	7%	47,31	7,64	16%	77,93	9,17	12%	137	42,44	31%
	CaCl_2	17,17	2,41	14%	27,32	1,12	4%	22,66	2,45	11%	44,97	7,41	16%	12,80	1,22	9%	50,37	11,31	22%
P ($\mu\text{g/L}$)	AR	53,33	4,44	8%	56,67	4,44	8%	60,00	6,67	11%	60,00	6,67	11%	123	8,89	7%	110	26,67	24%
	HNO_3	0,95	0,03	3%	0,96	0,03	4%	1,66	0,35	21%	1,26	0,07	5%	34,17	5,01	15%	41,50	24,61	59%
	CaCl_2	1,01	0,11	11%	1,07	0,05	4%	1,04	0,01	1%	0,91	0,18	20%	0,70	0,05	8%	0,61	0,04	7%
Al (mg/L)	AR	1133	44,44	4%	1167	88,89	8%	1167	156	13%	1133	178	16%	1433	111	8%	1367	156	11%
	HNO_3	105,80	1,59	2%	108	2,98	3%	104	6,23	6%	99,42	3,51	4%	388	37,81	10%	424	194	46%
	CaCl_2	26,59	0,20	1%	26,89	0,29	1%	0,69	0,81	117%	0,29	0,05	17%	0,03	0,001	3%	0,04	0,01	12%
As (mg/L)	AR	280	20,09	7%	269	14,89	6%	263	10,29	4%	283	24,89	9%	266	19,73	7%	276	21,40	8%
	HNO_3	2,57	0,05	2%	2,77	0,07	3%	4,13	0,38	9%	4,69	0,12	3%	12,80	0,47	4%	14,64	1,66	11%
	CaCl_2	0,02	0,000	1%	0,02	0,000	2%	0,02	0,006	25%	0,06	0,01	18%	0,21	0,02	9%	0,20	0,04	19%
Cd ($\mu\text{g/L}$)	AR	133	44	33%	150	50	33%	150	50	33%	100	-	-	133	44	33%	133	44	33%
	HNO_3	n.d.	-	-	n.d.	-	-	n.d.	-	-	n.d.	-	-	16,66	1,38	8%	24,98	9,03	36%
	CaCl_2	5,84	0,43	7%	7,36	0,16	2%	3,20	0,70	22%	2,55	0,35	14%	n.d.	-	-	n.d.	-	-

Tabela 24 - Conteúdo pseudo-total (AR), reativo (HNO₃) e disponível (CaCl₂) (média, desvio médio e coeficiente de variação) dos elementos Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn do solo. (Branco, GI10 e GI30). n.d.: abaixo do limite de detecção.

	Perfil	Branco						Grânulo inteiro, 10% lamas (GI10)						Grânulo inteiro, 30% lamas (GI30)					
		Superior			Inferior			Superior			Inferior			Superior			Inferior		
		med.	dm	cv	med.	dm	cv	med.	dm	cv	med.	dm	cv	med.	dm	cv	med.	dm	cv
Co (µg/L)	AR	567	44	8%	533	44	8%	533	111	21%	567	89	16%	667	44	7%	567	89	16%
	HNO ₃	45,96	2,28	5%	66,40	1,56	2%	37,57	2,48	7%	42,84	6,16	14%	89,85	6,70	7%	121	43,96	36%
	CaCl ₂	42,04	2,14	5%	58,36	1,93	3%	20,16	3,76	19%	22,48	2,37	11%	3,38	0,32	10%	5,43	0,91	17%
Cr (µg/L)	AR	8667	889	10%	9667	444	5%	9000	2000	22%	9000	1333	15%	9000	1333	15%	7333	1111	15%
	HNO ₃	29,11	2,88	10%	43,47	17,51	40%	38,75	4,68	12%	37,08	0,60	2%	240	20,76	9%	268	124	46%
	CaCl ₂	3,87	0,88	23%	3,47	0,41	12%	1,92	-	-	1,90	-	-	1,84	-	-	2,50	0,50	20%
Cu (mg/L)	AR	108	1,40	1%	113	4,58	4%	106	8,16	8%	110	3,18	3%	102	1,64	2%	107	2,53	2%
	HNO ₃	18,16	0,26	1%	18,54	0,17	1%	17,94	0,46	3%	18,63	0,27	1%	18,97	0,19	1%	21,41	0,61	3%
	CaCl ₂	5,43	0,10	2%	5,55	0,01	0,2%	0,75	0,67	89%	0,74	0,07	10%	0,42	0,04	9%	0,68	0,03	5%
Fe (mg/L)	AR	31033	978	3%	29467	2622	9%	29900	2467	8%	29500	1533	5%	28600	800	3%	26967	578	2%
	HNO ₃	50,98	0,89	2%	53,11	1,91	4%	58,24	4,88	8%	53,19	1,25	2%	315	23,56	7%	485	215	44%
	CaCl ₂	0,26	0,01	3%	0,28	0,04	14%	0,06	0,03	47%	0,12	0,02	14%	0,04	0,004	11%	0,04	0,003	8%
Mn (mg/L)	AR	19,67	0,89	5%	22,67	4,22	19%	21,33	3,78	18%	21,33	2,22	10%	51,00	6,00	12%	47,67	14,89	31%
	HNO ₃	1,09	0,04	4%	1,63	0,09	5%	1,83	0,45	25%	1,59	0,11	7%	28,24	3,56	13%	31,79	16,37	51%
	CaCl ₂	1,02	0,06	6%	1,51	0,06	4%	0,99	0,01	1%	1,13	0,1	10%	1,16	0,08	7%	1,31	0,3	19%
Ni (µg/L)	AR	1367	89	7%	1433	244	17%	1400	200	14%	1533	378	25%	1600	200	13%	1367	156	11%
	HNO ₃	n.d.	-	-	129,90	-	-	n.d.	-	-	97,87	-	-	236	26,18	11%	296	142	48%
	CaCl ₂	56,93	6,19	11%	70,75	2,62	4%	44,01	7,70	17%	53,83	6,12	11%	14,57	0,96	7%	21,44	4,89	23%
Pb (mg/L)	AR	1910	98,27	5%	2610	1190	46%	1729	22,07	1%	1796	48,64	3%	1766	18,80	1%	1778	42,87	2%
	HNO ₃	135	12,7	9%	143	14,6	10%	138	12,6	9%	169	19,0	11%	168	9,5	6%	170	11,9	7%
	CaCl ₂	27,91	1,82	7%	41,05	9,12	22%	4,17	3,09	74%	4,29	0,29	7%	0,01	0,005	37%	0,02	0,01	62%
Zn (mg/L)	AR	49	4,67	10%	56,33	13,11	23%	54,33	8,89	16%	49,67	2,89	6%	59,67	14,22	24%	47,33	1,11	2%
	HNO ₃	18,16	0,1	0,4%	18,54	0,2	1%	17,94	0,1	1%	18,63	0,3	1%	18,97	0,2	1%	21,41	1,8	9%
	CaCl ₂	1,87	0,1	8%	2,37	0,1	3%	1,17	0,4	37%	1,03	0,1	11%	0,04	0,005	14%	n.d.	-	-

Tabela 25 - Conteúdo pseudo-total (AR), reativo (HNO₃) e disponível (CaCl₂) (média, desvio médio e coeficiente de variação) dos elementos Ca, K, Mg, Na, P, Al, As e Cd no solo (GD10, GD30 e PM10). n.d.: abaixo do limite de detecção.

Perfil		Grânulo desfeito, 10% lamas (GD10)						Grânulo desfeito, 30% lamas (GD30)						Pré-mistura, 10% lamas (PM10)					
		Superior			Inferior			Superior			Inferior			Superior			Inferior		
		med.	dm	cv	med.	dm	cv	med.	dm	cv	med.	dm	cv	med.	dm	cv	med.	dm	cv
Ca (mg/kg)	AR	4167	889	21%	9433	2844	30%	5200	467	9%	5833	244	4%	5200	333	6%	5633	289	5%
	HNO ₃	5430	648	12%	7488	501	7%	5691	528	9%	7142	221	3%	5465	225	4%	6493	175	3%
	CaCl ₂	133	42,59	32%	291	36,51	13%	166	25,50	15%	439	80,25	18%	118	29,79	25%	317	49,21	16%
K (mg/kg)	AR	2433	178	7%	2900	133	5%	2600	66,67	3%	2500	66,67	3%	2367	111	5%	2433	356	15%
	HNO ₃	318	30,92	10%	480	25,14	5%	350	27,70	8%	503	8,78	2%	339	9,75	3%	411	14,45	4%
	CaCl ₂	14,46	1,89	13%	62,03	4,07	7%	35,87	2,65	7%	108	11,40	11%	20,58	2,83	14%	57,53	6,63	12%
Mg (mg/L)	AR	233	44,44	19%	433	44,44	10%	200	-	-	300	-	-	233	44,44	19%	300	-	-
	HNO ₃	214	25,77	12%	286	30,08	11%	174	16,60	10%	244	2,25	1%	189	9,46	5%	216	3,71	2%
	CaCl ₂	69,17	3,15	5%	84,00	5,29	6%	71,26	5,97	8%	119	3,92	3%	63,88	6,54	10%	81,04	4,92	6%
Na (mg/L)	AR	1347	62,22	5%	1417	42,22	3%	1343	42,22	3%	1300	73,33	6%	1257	71,11	6%	1357	84,44	6%
	HNO ₃	116	10,29	9%	171	11,18	7%	132	8,24	6%	211	4,58	2%	121	2,52	2%	156	3,65	2%
	CaCl ₂	8,98	1,17	13%	28,17	3,09	11%	21,22	0,42	2%	72,13	7,41	10%	10,97	1,06	10%	35,05	2,99	9%
P (µg/L)	AR	137	17,78	13%	247	62,22	25%	170	13,33	8%	180	13,33	7%	160	6,67	4%	180	13,33	7%
	HNO ₃	58,63	9,06	15%	78,86	6,74	9%	58,84	4,66	8%	73,11	2,90	4%	54	1,46	3%	61,07	2,81	5%
	CaCl ₂	0,53	0,06	11%	0,31	0,11	35%	0,48	0,08	18%	0,36	0,09	26%	0,18	-	-	0,22	-	-
Al (mg/L)	AR	1667	44,44	3%	2200	333	15%	1600	66,67	4%	1633	44,44	3%	1667	88,89	5%	1833	178	10%
	HNO ₃	644	59,08	9%	840	47,64	6%	616	42,72	7%	723,98	22,51	3%	645	25,01	4%	675	33,32	5%
	CaCl ₂	0,03	0,003	10%	0,09	0,07	87%	0,04	0,01	17%	0,03	0,01	20%	0,03	0,01	20%	0,02	-	-
As (mg/L)	AR	250	3,42	1%	244	8,36	3%	257	20,33	8%	245	14,13	6%	260	14,84	6%	275	23,13	8%
	HNO ₃	14,12	0,40	3%	16,48	0,15	1%	18,11	0,31	2%	21,02	0,53	3%	16,36	0,39	2%	18,86	0,47	2%
	CaCl ₂	0,39	0,04	10%	0,46	0,04	10%	0,33	0,01	3%	0,30	0,02	6%	0,45	0,01	3%	0,44	0,02	5%
Cd (µg/L)	AR	150	50	33%	133	44	33%	100	-	-	100	-	-	167	44	27%	100,00	-	-
	HNO ₃	24,22	1,61	7%	36,20	1,59	4%	29,50	0,39	1%	36,55	0,72	2%	31,11	1,17	4%	35,85	0,70	2%
	CaCl ₂	n.d.	-	-	n.d.	-	-	n.d.	-	-	n.d.	-	-	n.d.	-	-	n.d.	-	-

Tabela 26 - Conteúdo pseudo-total (AR), reativo (HNO₃) e disponível (CaCl₂) (média, desvio médio e coeficiente de variação) dos elementos Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn do solo. (GD10, GD30 e PM10). n.d.: abaixo do limite de detecção.

Perfil		Grânulo desfeito, 10% lamas (GD10)						Grânulo desfeito, 30% lamas (GD30)						Pré-mistura, 10% lamas (PM10)					
		Superior			Inferior			Superior			Inferior			Superior			Inferior		
		med	dm	cv	med	dm	cv	med	dm	cv	med	dm	cv	med	dm	cv	med	dm	cv
Co (µg/L)	AR	700	67	10%	833	111	13%	633	44	7%	667	44	7%	733	89	12%	967	422	44%
	HNO ₃	159	10,83	7%	221	6,52	3%	170	16,86	10%	189	3,27	2%	169	6,43	4%	188	1,93	1%
	CaCl ₂	1,60	0,20	13%	2,56	0,17	7%	3,09	0,44	14%	5,31	0,23	4%	1,88	-	-	2,29	0,16	7%
Cr (µg/L)	AR	8667	889	10%	8333	444	5%	7333	444	6%	8667	889	10%	9000	1333	15%	9667	2889	30%
	HNO ₃	361	39,46	11%	475	25,80	5%	377	25,60	7%	452	7,91	2%	357	8,93	3%	396	16,89	4%
	CaCl ₂	n.d.	-	-	2,10	0,01	0%	1,84	-	-	2,99	0,27	9%	n.d.	-	-	n.d.	-	-
Cu (mg/L)	AR	104	3,42	3%	102	2,31	2%	107	5,13	5%	99,73	6,11	6%	97,37	3,11	3%	101,93	3,76	4%
	HNO ₃	19,58	0,28	1%	20,08	0,06	0%	21,20	0,25	1%	23,30	0,46	2%	18,96	1,00	5%	20,69	1,39	7%
	CaCl ₂	0,24	0,03	13%	0,32	0,01	4%	0,42	0,03	8%	0,63	0,03	5%	0,21	0,01	6%	0,31	0,05	17%
Fe (mg/L)	AR	27433	1044	4%	26900	1000	4%	27733	822	3%	27133	1044	4%	26533	244	1%	29567	3756	13%
	HNO ₃	269	15,58	6%	357	12,97	4%	562	25,74	5%	886	121	14%	387	12,52	3%	520	55,38	11%
	CaCl ₂	0,02	0,001	4%	0,03	0,002	8%	0,04	0,002	7%	0,04	0,005	11%	0,02	0,003	10%	0,02	-	-
Mn (mg/L)	AR	65,00	8,00	12%	121	32,67	27%	69,33	4,89	7%	78,33	3,78	5%	78,00	2,67	3%	96,67	29,56	31%
	HNO ₃	47,64	5,31	11%	65,66	4,05	6%	47,97	3,05	6%	56,93	1,68	3%	48,00	1,45	3%	51,59	0,55	1%
	CaCl ₂	0,79	0,01	1%	0,93	0,05	5%	1,43	0,07	5%	1,66	0,06	3%	1,50	0,2	11%	1,46	0,2	15%
Ni (µg/L)	AR	1767	156	9%	2233	311	14%	1733	89	5%	1767	111	6%	1900	133	7%	2333	778	33%
	HNO ₃	364	24,72	7%	502	30,01	6%	419	14,56	3%	489	6,66	1%	389	16,03	4%	442	23,23	5%
	CaCl ₂	10,74	1,41	13%	13,75	0,55	4%	16,52	0,80	5%	24,44	1,64	7%	11,84	0,09	1%	10,83	0,17	2%
Pb (mg/L)	AR	1662	8,76	1%	1697	13,16	1%	1773	62,51	4%	1635	60,00	4%	1571	98,27	6%	1615	238	15%
	HNO ₃	146	15,1	10%	157	6,8	4%	166	5,1	3%	179	11,2	6%	231	35,9	16%	187	21,2	11%
	CaCl ₂	0,01	0,001	9%	0,01	0,0001	1%	0,01	0,003	37%	0,01	0,002	29%	n.d.	-	-	n.d.	-	-
Zn (mg/L)	AR	49,67	2,22	4%	64,33	7,78	12%	51,67	3,78	7%	48,67	2,22	5%	51,00	6,67	13%	46,00	4,67	10%
	HNO ₃	19,58	0,2	1%	20,08	0,3	1%	21,20	0,1	1%	23,30	0,03	0,1%	18,96	0,20	1%	20,69	0,03	0,1%
	CaCl ₂	0,04	0,01	22%	0,03	0,001	5%	0,07	0,05	65%	0,09	0,05	63%	0,03	0,001	4%	0,03	-	-

Tabela 27 - Conteúdo pseudo-total (AR), reativo (HNO₃) e disponível (CaCl₂) (média, desvio médio e coeficiente de variação) dos elementos Ca, K, Mg, Na, P, Al, As e Cd no solo (PM30 e CA). n.d.: abaixo do limite de deteção.

Perfil		Pré-mistura, 30% lamas (PM30)						Corretivo alcalinizante, equivalente 5% (CA)					
		Superior			Inferior			Superior			Inferior		
		med	dm	cv	med	dm	cv	med	dm	cv	med	dm	cv
Ca (mg/kg)	AR	5000	267	5%	6233	378	6%	6600	533	8%	6833	622	9%
	HNO ₃	5777	216	4%	6960	428	6%	8182	26,68	0%	8418	334	4%
	CaCl ₂	302	53,49	18%	533	166	31%	46,01	-	-	105	34,17	33%
K (mg/kg)	AR	2633	111	4%	2433	289	12%	2133	44,44	2%	2067	44,44	2%
	HNO ₃	341	5,22	2%	407	13,77	3%	11,90	0,31	3%	13,16	1,78	14%
	CaCl ₂	51,82	8,90	17%	105	2,85	3%	n.d.	-	-	n.d.	-	-
Mg (mg/L)	AR	200	-	-	300	-	-	3100	467	15%	3400	467	14%
	HNO ₃	137	6,10	4%	203	12,70	6%	3503	38,46	1%	3604	132	4%
	CaCl ₂	56,79	5,00	9%	110	11,13	10%	40,11	1,47	4%	59,60	1,67	3%
Na (mg/L)	AR	1280	6,67	1%	1283	62,22	5%	1237	22,22	2%	1243	31,11	3%
	HNO ₃	126	1,08	1%	182	2,45	1%	26,29	0,76	3%	35,73	2,22	6%
	CaCl ₂	27,66	3,57	13%	78,66	5,94	8%	4,08	0,16	4%	6,92	0,15	2%
P (µg/L)	AR	180	-	-	193	4,44	2%	56,67	4,44	8%	56,67	4,44	8%
	HNO ₃	56,09	3,22	6%	59,90	2,37	4%	2,94	0,10	4%	3,67	0,12	3%
	CaCl ₂	0,24	0,04	18%	0,18	-	-	n.d.	-	-	n.d.	-	-
Al (mg/L)	AR	1600	-	-	1667	44,44	3%	1100	66,67	6%	1067	44,44	4%
	HNO ₃	549	7,85	1%	541	36,04	7%	119	2,16	2%	126	3,95	3%
	CaCl ₂	0,07	-	-	0,03	0,001	3%	0,02	-	-	n.d.	-	-
As (mg/L)	AR	296	3,64	1%	241	11,69	5%	306	60,64	20%	252	3,20	1%
	HNO ₃	21,71	0,38	2%	23,81	0,35	1%	8,78	0,05	1%	10,61	0,33	3%
	CaCl ₂	0,42	0,02	5%	0,43	0,04	10%	0,18	0,01	4%	0,16	0,01	4%
Cd (µg/L)	AR	100,00	-	-	100,00	-	-	200	100	50%	100,00	-	-
	HNO ₃	31,11	1,14	4%	33,98	0,91	3%	15,26	0,85	6%	15,46	0,89	6%
	CaCl ₂	n.d.	-	-	n.d.	-	-	n.d.	-	-	n.d.	-	-

Tabela 28 - Conteúdo pseudo-total (AR), reativo (HNO₃) e disponível (CaCl₂) (média, desvio médio e coeficiente de variação) dos elementos Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn do solo. (PM30 e CA). n.d.: abaixo do limite de detecção.

Perfil		Pré-mistura, 30% lamas (PM30)						Corretivo alcalinizante, equivalente 5% (CA)					
		Superior			Inferior			Superior			Inferior		
		med	dm	cv	med	dm	cv	med	dm	cv	med	dm	cv
Co (µg/L)	AR	767	44	6%	700	67	10%	600	67	11%	633	44	7%
	HNO ₃	145	0,61	0,4%	164	4,34	3%	115	1,10	1%	118	4,44	4%
	CaCl ₂	3,89	0,20	5%	6,51	0,51	8%	1,42	-	-	-	-	-
Cr (µg/L)	AR	10000	-	-	9000	2000	22%	9333	2222	24%	6667	444	7%
	HNO ₃	332	9,08	3%	364	7,48	2%	67,44	3,72	6%	65,12	3,34	5%
	CaCl ₂	n.d.	-	-	2,33	0,15	7%	n.d.	-	-	n.d.	-	-
Cu (mg/L)	AR	104,57	1,84	2%	92,73	6,16	7%	107	7,31	7%	103	2,51	2%
	HNO ₃	22,91	0,23	1%	23,31	1,19	5%	19,16	0,53	3%	20,05	1,03	5%
	CaCl ₂	0,43	0,05	12%	0,60	0,06	11%	0,04	0,00	1%	0,05	0,01	26%
Fe (mg/L)	AR	30267	1356	4%	26167	489	2%	28233	778	3%	26867	422	2%
	HNO ₃	783	107	14%	984	83,18	8%	130	2,41	2%	135	6,44	5%
	CaCl ₂	n.d.	-	-	0,04	0,004	9%	n.d.	-	-	n.d.	-	-
Mn (mg/L)	AR	91,33	21,78	24%	77,67	2,44	3%	40,33	4,44	11%	34,67	3,11	9%
	HNO ₃	41,67	0,63	2%	47,32	2,01	4%	15,17	0,15	1%	15,84	0,49	3%
	CaCl ₂	2	0,1	7%	2,40	0,08	3%	0,13	-	-	0,15	-	-
Ni (µg/L)	AR	1833	111	6%	1900	200	11%	1633	156	10%	1567	111	7%
	HNO ₃	361	11,08	3%	474	35,09	7%	255	14,77	6%	252	21,32	8%
	CaCl ₂	17,69	0,66	4%	26,18	2,66	10%	12,46	-	-	n.d.	-	-
Pb (mg/L)	AR	1888	138	7%	1749	188	11%	1754	16,31	1%	1687	55,56	3%
	HNO ₃	187	22,4	12%	222	22,33	10%	185	48,45	26%	142	15,61	11%
	CaCl ₂	0,01	0,0002	4%	0,01	0,0003	5%	0,01	-	-	0,01	-	-
Zn (mg/L)	AR	51,33	3,11	6%	47,33	4,89	10%	59,67	19,56	33%	54,00	8,67	16%
	HNO ₃	22,91	0,03	0,1%	23,31	0,21	1%	19,16	0,10	1%	20,05	0,19	1%
	CaCl ₂	n.d.	-	-	n.d.	-	-	0,14	-	-	n.d.	-	-

Anexo D – Conteúdo pseudo-total dos grânulos processados

Tabela 29 – Concentração de elementos nos grânulos com um teor de lamaz de 10 e 30%

Elementos maioritários		
	GI10	GI30
Concentração (%)		
CaO	20,388	32,922
Cl	1,777	1,457
F	n.d.	n.d.
Fe ₂ O ₃	3,041	2,412
K ₂ O	4,428	3,372
MgO	2,439	1,759
MnO	0,459	0,317
Na ₂ O	0,843	0,749
P ₂ O ₅	1,076	1,28
SiO ₂	40,01	25,636
SO ₃	1,839	1,88
TiO ₂	0,582	0,44

Elementos minoritários		
	GI10	GI30
Concentração (mg/Kg)		
Ag	n.d.	n.d.
As	6,4	6,7
Ba	480,0	540,0
Bi	n.d.	n.d.
Br	41,3	31,3
Cd	n.d.	n.d.
Ce	26,9	42,0
Co	5,1	6,4
Cr	46,1	45,7
Cs	5,5	9,3
Cu	24,4	34,0
Ga	5,4	7,6
Ge	n.d.	n.d.
Hf	n.d.	n.d.
I	7,2	n.d.
La	13,1	17,3
Mo	3,3	2,7
Nb	6,3	7,3
Nd	12,9	15,2
Ni	15,8	15,4
Pb	47,4	38,5
Rb	94,0	180,0
Sn	6,2	7,7
Sb	n.d.	n.d.
Sc	12,4	10,6
Se	n.d.	n.d.
Sm	n.d.	n.d.
Sr	490,0	600,0
Ta	n.d.	n.d.
Te	n.d.	n.d.
Th	7,8	10,1
Tl	n.d.	n.d.
U	3,7	3,3
V	24,7	38,9
W	n.d.	n.d.
Y	9,5	13,4
Yb	n.d.	n.d.
Zn	63,9	55,9
Zr	270,0	310,0

